

Daniele Cristina dos Santos Bofo

Reologia de fluidos envolvidos no processo de obtenção de bioetanol

São José do Rio Preto
2015

Daniele Cristina dos Santos Bofó

Reologia de fluidos envolvidos no processo de obtenção de bioetanol

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Javier Telis Romero

Coorientador: Prof. Dr. Silvio Roberto Andrietta

São José do Rio Preto
2015

Bofo, Daniele Cristina dos Santos.
Reologia de fluidos envolvidos no processo de obtenção de
bioetanol / Daniele Cristina dos Santos Bofo. -- São José do Rio Preto, 2015
168 f. : il., tabs.

Orientador: Javier Telis Romero
Coorientador: Silvio Roberto Andrietta
Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Microbiologia industrial. 2. Reologia. 3. Controle de processo.
4. Bioetanol - Indústria. 5. Cana-de-açúcar. 6. *Saccharomyces cerevisiae*.
I. Telis-Romero, Javier. II. Andrietta, Silvio Roberto. III. Universidade
Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras
e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU – 664:532.135

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Daniele Cristina dos Santos Bofó

Reologia de fluidos envolvidos no processo de obtenção de bioetanol

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Javier Telis Romero
UNESP - São José do Rio Preto - SP
Orientador

Prof. Dr. João Cláudio Thoméo
UNESP - São José do Rio Preto - SP

Prof. Dr. Vanildo Luiz Del Bianchi
UNESP - São José do Rio Preto - SP

Prof. Dr. Renato Alexandre Ferreira Cabral
Fundação Armando Álvares Penteado - Ribeirão Preto - SP

Prof. Dr. Rodrigo Corrêa Basso
Universidade Federal de Alfenas - Alfenas - MG

São José do Rio Preto
10 de fevereiro de 2015

DADOS CURRICULARES

DANIELE CRISTINA DOS SANTOS BOFO

Nascimento	11/06/1983 - Fernandópolis/SP.
Filiação	João Carlos Bofo Sandra Helena Cassiano dos Santos Bofo
2001-2005	Curso de Graduação - Engenharia Bioquímica Escola de Engenharia de Lorena - FAENQUIL/USP
2006-2009	Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, nível de Mestrado, no Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - UNESP - São José do Rio Preto/SP.
2010-2015	Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, nível de Doutorado, no Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - UNESP - São José do Rio Preto/SP.

Dedico este trabalho ao meu marido Denimarcos, ao meu amado filho Felipe e aos meus pais João Carlos e Sandra Helena, que me apoiaram em todos os momentos desta árdua jornada com muito amor e paciência. Agradeço a todos por mais esta grande conquista em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado forças, perseverança e paciência durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Gostaria de agradecer ao meu querido amigo Prof. Dr. Javier Telis Romero por sua paciência, ensinamentos e amizade, que serão lembrados em toda minha vida.

Agradeço ao Centro Universitário de Votuporanga - Unifev, instituição na qual me orgulho de trabalhar, pelo auxílio concedido por intermédio do Programa de Incentivo à Qualificação e Capacitação Docente.

Aos meus amigos Flávia Sanchez Neto e Harvey Villa Vélez, que durante a execução deste trabalho me auxiliaram e aconselharam para a melhoria do mesmo.

Aos meus amigos Edilene, Paulo Cecílio, Iza Valéria, Marisa e outros não mencionados, pelo apoio em toda essa jornada para que me tornasse Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos. Obrigada!

Aos professores da banca examinadora pelas sugestões que contribuíram para a melhoria do meu trabalho.

A todos os colegas, estagiários e funcionários do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, que de alguma forma tornaram mais harmonioso e saudável o nosso ambiente de trabalho durante todos esses anos.

Agradeço aos meus pais João Carlos e Sandra Helena e também à minha irmã Danubia pelo incentivo, amor e paciência demonstrados sempre durante toda a minha vida.

Ao meu amado filho Felipe, que nasceu durante o período da realização do doutorado, agradeço pelos momentos maravilhosos que passamos juntos, e por me ajudar a superar os obstáculos que a vida colocou em meu caminho neste período.

E agradeço a você meu amado e querido marido Denimarcos, tão importante em minha vida, que com sua sabedoria, amor e paciência me ajudou a superar todas as dificuldades deste período.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo estudar a reologia de melaços de cana-de-açúcar, do creme de levedura e de caldos de fermentação de *Saccharomyces cerevisiae* SA-1, sob diferentes condições, em reômetro de cilindros concêntricos. Para o melaço, foi avaliado o comportamento reológico em diferentes concentrações (20, 30, 40, 50, 60 e 70°Brix) e temperaturas (21, 32, 43, 54, 65, 76, 87 e 98°C). O creme de levedura teve seu comportamento reológico avaliado nas concentrações de 0,15; 0,25; 0,35; 0,45; 0,55 e 0,64g ml⁻¹ e temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80°C. E para o processo fermentativo, foi avaliado o comportamento reológico dos caldos fermentados a 32 e 38°C de 0 a 10 horas. Os resultados experimentais das amostras de melaço mostraram comportamento Newtoniano nas concentrações de 20 a 40°Brix e comportamento pseudoplástico nas concentrações de 50 a 70°Brix. Para estes resultados, o modelo da Lei da Potência apresentou os melhores ajustes. Além disso, a dependência do índice de comportamento e o índice de consistência do fluido do modelo Lei da Potência foram modelados em relação à temperatura e concentração de sólidos por um modelo polinomial e uma Equação do tipo Arrhenius, respectivamente. Os resultados experimentais obtidos das amostras do creme de levedura foram ajustados em quatro diferentes modelos e o da Lei da Potência demonstrou a melhor acurácia e comportamento pseudoplástico em todas as concentrações estudadas. A dependência do índice de comportamento e do índice de consistência do fluido, obtidos na Lei da Potência em relação à temperatura e à concentração de sólidos, foi modelado com sucesso pelo modelo quadrático e pela equação Tipo-Arrhenius, respectivamente. Para os caldos de fermentação, modelos com termos de segunda e terceira ordem para o fator tempo (t), de primeira ordem para o fator temperatura (T) e a combinação destes foram construídos para prever o comportamento dos dados experimentais porcentagem de levedo, acidez, pH, porcentagem de sólidos solúveis totais e etanol na faixa de temperatura e tempo estudados. A lei da Potência apresentou o melhor ajuste para os resultados obtidos

de tensão de cisalhamento em diferentes taxas de deformação demonstrando um comportamento pseudoplástico a partir da primeira hora de fermentação para ambas as temperaturas. Também, a dependência do índice de comportamento do fluido obtido na Lei da Potência em relação à temperatura e ao tempo de fermentação, foi modelado pelo modelo quadrático.

Palavras-chave: Controle de processo. Comportamento reológico de melão de cana-de-açúcar. Comportamento reológico de creme de levedura. Comportamento reológico de caldos de fermentação.

ABSTRACT

This study aimed to study the rheology of sugarcane molasses, yeast cream and fermentation broths of *Saccharomyces cerevisiae* SA-1, under different conditions, in concentric cylinder rheometer. For molasses, the rheological behavior is evaluated at different concentrations (20, 30, 40, 50, 60 and 70°Brix) and temperatures (21, 32, 43, 54, 65, 76, 87 and 98°C). The rheological behavior of yeast cream was evaluated at concentrations of 0.15, 0.25, 0.35, 0.45, 0.55 and 0.64g ml⁻¹ and temperatures of 20, 30, 40, 50, 60, 70 and 80°C. And for the fermentation process, the rheological behavior of the fermentation broths was evaluated at 32 to 38°C from 0 to 10 hours. The experimental results of the molasses samples showed Newtonian behavior at concentrations from 20 to 40°Brix and pseudoplastic behavior at concentrations from 50 to 70°Brix. For these results, the Power law model presented the best fit. Furthermore, the dependence of the behavior index and consistency index of the fluid of the power law model were modeled in relation to temperature and solid concentration by a polynomial model and an Arrhenius type equation, respectively. The experimental results obtained from the yeast cream samples were adjusted in four different models and the Power Law showed the best accuracy and pseudoplastic behavior in all concentrations. The dependence of the behavior index and the fluid consistency index, obtained in the Power Law in relation to temperature and solids concentration were modeled successfully by the quadratic model and by the Arrhenius type equation, respectively. For the fermentation process, models with second and third order terms for the factor time (t), first order for the factor temperature (T) and the combination of these were built to predict the behavior of experimental data percentage of yeast, acidity, pH, percentage of total soluble solids and ethanol in the temperature range and time studied. The power law presented the best fit for the results of shear stress at different strain rates showing a pseudoplastic behavior from the first hour of incubation for both temperatures.

The dependence of the fluid behavior index obtained in the Power Law in relation to temperature and fermentation time was also modeled by the quadratic model.

Keywords: Process control. Rheological behavior of molasses. Rheological behavior of yeast cream. Rheological behavior of fermentation broths.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Produção (em toneladas) de Cana-de-Açúcar nas safras 2004/05 a 2012/13.....	26
Figura 3.2 - Produção de etanol (hidratado e anidro) nas safras 2004/05 a 2012/13.	27
Figura 3.3 - Produção de Açúcar (em toneladas) nas safras 2004/05 a 2012/13. .	27
Figura 3.4 - Comportamento reológico dos fluidos, independentemente do tempo	29
Figura 3.5 - Viscosidade aparente de fluidos independentemente do tempo.....	37
Figura 3.6 - Tipos de reômetros rotacionais e tubulares.	40
Figura 3.7 - Representação de um reômetro de cilindros concêntricos.	41
Figura 3.8 - Estrutura química da dextrana.....	45
Figura 3.9A - Estrutura da amilose	47
Figura 3.10 - Rota metabólica de fermentação alcoólica em <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	65
Figura 3.11 - Esquema do processo de aquecimento do vinho centrifugado.....	78
Figura 4.1 - Esquema do processo de clarificação do melaço de cana-de-açúcar	92
Figura 4.2 - Tensão de cisalhamento experimental e calculada de melaços de cana-de-açúcar nas temperaturas de 21 (○), 32 (Δ), 43 (□), 54 (), 65 (*), 76 (◇), 87 (☆) e 98 () °C, concentrações de 20 (a), 30 (b), 40 (c), 50 (d), 60 (e) e 70 (f) °Brix e taxa de deformação de 1 – 251.2 s ⁻¹ . A barra de erro indica o desvio padrão da triplicata.....	98
Figura 4.3 - Distribuição normal entre as tensões de cisalhamento experimental e calculada pelo modelo da Lei da Potência nas concentrações de 20 (a), 30 (b), 40 (c), 50 (d), 60 (e) e 70 (f) °Brix.	100
Figura 4.4 - Distribuição Normal entre os valores experimentais e calculados do índice de comportamento do fluido pelo modelo polinomial como uma função da concentração de sólidos e temperatura.....	104

Figura 4.5 - Distribuição Normal entre os dados experimentais e calculados do índice de consistência do fluido do Modelo Lei da Potência nas concentrações de 20 (a), 30 (b), 40 (c), 50 (d), 60 (e) e 70 (f) °Brix.....	105
Figura 5.1 - Esquema do processo produtivo de levedura seca	115
Figura 5.2 - Valores experimentais da tensão de cisalhamento do creme de levedura como função da temperatura e taxa de deformação para as diferentes concentrações de massa de 0.15(), 0.25(), 0.35(*), 0.45(), 0.55() e 0.64(●) g mL ⁻¹	120
Figura 5.3 - Distribuição normal entre os dados experimentais e calculados da tensão de cisalhamento obtidos pelo modelo da Lei da Potência para as concentrações de 0.15 (a), 0.25 (b), 0.35 (c), 0.45 (d), 0.55 (e) e 0.64 (f) g mL ⁻¹	122
Figura 5.4 - Distribuição normal entre os dados calculados e experimentais do índice de comportamento do fluido pelo modelo polinomial como uma função da concentração de massa e da temperatura	125
Figura 6.1 - Superfície de resposta dos dados experimentais e calculados. Análises dos residuais da variável de resposta conteúdo de etanol para o processo fermentativo	146
Figura 6.2 - Superfície de resposta dos dados experimentais e calculados. Análises dos residuais da variável de resposta pH para o processo fermentativo	146
Figura 6.3 - Superfície de resposta dos dados experimentais e calculados. Análises dos residuais da variável de resposta °Brix para amostras do processo fermentativo.	146
Figura 6.4 - Superfície de resposta dos dados experimentais e calculados. Análises dos residuais da variável de resposta conteúdo de acidez para o processo fermentativo	147
Figura 6.5 - Superfície de resposta dos dados experimentais e calculados. Análises dos residuais da variável de resposta conteúdo de levedo para o processo fermentativo	147
Figura 6.6 - Dados experimentais vs. calculados do processo fermentativo e análise de resíduos do modelo Lei da Potência na temperatura de 32 °C.....	158

Figura 6.7 - Dados experimentais vs. calculados do processo fermentativo e análise de resíduos do modelo Lei da Potência na temperatura de 38 °C.....	158
Figura 6.8 - Dados experimentais e calculados do índice de comportamento do fluido (Equação Lei da Potência) pelo modelo de regressão passo a passo.....	161

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição química da cana-de-açúcar.....	42
Tabela 3.2 - Constituintes da cana-de-açúcar	42
Tabela 3.3 - Indicadores de qualidade da cana-de-açúcar para o processamento industrial.....	43
Tabela 3.4 - Características de diferentes tipos de açúcar	63
Tabela 3.5 - Relação da recuperação da fábrica de açúcar com acidez do mel final	72
Tabela 4.1 -Validação estatística do Modelo da Lei da Potência	99
Tabela 4.2 - Resultados dos parâmetros do modelo da Lei da Potência	102
Tabela 4.3 - Resultados dos testes de significância das variáveis temperatura e concentração de sólidos nos parâmetros da Lei da Potência.....	103
Tabela 4.4 - Efeito da temperatura no índice de consistência do fluido do modelo Lei da Potência.....	105
Tabela 5.1 - Validação estatística do modelo Lei da Potência.....	121
Tabela 5.2 - Resultados dos parâmetros do modelo da Lei da Potência	123
Tabela 5.3 - Resultados do teste de significância das variáveis temperatura e concentração de massa nos parâmetros do modelo Lei da Potência.....	124
Tabela 5.4 - Efeito da temperatura no índice de consistência do fluido do modelo Lei da Potência.....	126
Tabela 5.5 - Distribuição normal entre os dados experimentais e calculados do índice de consistência do fluido, da Lei da Potência, nas concentrações de 0.15 (a), 0.25 (b), 0.35 (c), 0.45 (d), 0.55 (e) e 0.64 (f) g mL ⁻¹	127
Tabela 6.1 - Viabilidade celular a diferentes temperaturas e tempos de fermentação	149
Tabela 6.2 - Cálculo dos Parâmetros de fermentação da produção de etanol.....	150
Tabela 6.3 - Resultados dos modelos para as variáveis do processo fermentativo	151

Tabela 6.4 - Resultados experimentais da taxa de deformação do processo de fermentação* à temperatura de 32 °C	153
Tabela 6.5 - Resultados experimentais da taxa de deformação do processo de fermentação* à temperatura de 38°C	155
Tabela 6.6 - Resultados da modelagem do processo fermentativo pelo modelo Lei da Potência	157
Tabela 6.7 - Influência das variáveis temperatura e tempo sobre os parâmetros do modelo Lei da Potência para o processo fermentativo.....	160
Tabela 6.8 - Resultados da regressão passo a passo para o índice de comportamento do modelo Lei da Potência para o processo fermentativo	161

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVOS	23
2.1 Objetivos Gerais	23
2.2 Objetivos Específicos	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1 O mercado dos produtos da cana-de-açúcar	25
3.2 Reologia	28
3.2.1 Importância e aplicações de reologia na indústria de biocombustíveis	28
3.2.2 Classificação reológica dos fluidos	29
3.2.2.1 Modelos Reológicos	32
3.2.2.2 Modelo de Bingham	34
3.2.2.2.1 Modelo de Hershey-Bulkley	35
3.2.2.3 Viscosidade	36
3.2.2.4 Equipamentos para medição dos parâmetros reológicos	39
3.2.2.4.1 Reômetro de cilindros concêntricos	40
3.3 A reologia no processamento da cana-de-açúcar	41
3.3.1 A cana-de-açúcar	41
3.3.1.1 Dextrana	44
3.3.1.2 Amido	46
3.3.2 Processamento industrial de açúcar e etanol	49
3.3.2.1 Limpeza da Cana-de-Açúcar	50
3.3.2.2 Preparo e extração da cana	51
3.3.2.2.1 Extração do caldo	51
3.3.2.2 Tratamento do Caldo	54
3.3.2.2.1 Sulfitação	54
3.3.2.2.2 Dosagem	55
3.3.2.2.3 Aquecimento	56
3.3.2.2.4 Decantação	56

3.3.2.2.5 Filtração.....	57
3.3.2.3 Evaporação.....	58
3.3.2.4 Flotação.....	58
3.3.2.5 Fabricação de açúcar.....	58
3.3.2.6 Fermentação Alcoólica.....	64
3.3.2.7 Fatores que afetam a fermentação alcoólica.....	70
3.3.2.7.1 Matéria-prima.....	70
3.3.2.7.2 pH.....	72
3.3.2.7.3 Temperatura.....	73
3.3.2.7.4 Etanol.....	73
3.3.2.7.5 Substrato.....	74
3.3.2.7.6 Viabilidade.....	74
3.3.2.7.7 Parâmetros de controle do processo fermentativo.....	74
3.3.2.8 Destilação.....	76
3.3 Referências.....	78
4. COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE MELAÇO PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA.....	89
4.1 Resumo.....	89
4.2 Abstract.....	90
4.3 Introdução.....	90
4.4 Material e Métodos.....	93
4.4.1 Preparação das amostras.....	93
4.4.2 Determinação do comportamento reológico.....	94
4.4.3 Modelagem matemática e análise estatística para o melaço de cana-de- açúcar.....	94
4.5 Resultados e Discussão.....	96
4.5.1 Comportamento reológico de melaços de cana-de-açúcar.....	96
4.5.2 Modelagem reológica do melaço de cana-de-açúcar.....	98
4.6 Conclusão.....	106
4.7 Referências.....	107

5. COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO CREME DE LEVEDURA DA INDÚSTRIA DE ETANOL.....	112
5.1 Resumo.....	112
5.2 Abstract.....	113
5.3 Introdução.....	113
5.4 Material e Métodos.....	116
5.4.1 Material.....	116
5.4.1.1 Preparação da amostra.....	117
5.4.2 Determinação do comportamento reológico.....	117
5.4.3 Modelagem matemática e análise estatística.....	117
5.5 Resultados e Discussão.....	119
5.5.1 Comportamento reológico do creme de levedura.....	119
5.5.2 Resultados da modelagem reológica.....	121
5.6 Conclusão.....	128
5.7 Referências.....	129
6. COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO PROCESSO FERMENTATIVO PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL.....	134
6.1 Resumo.....	134
6.2 Abstract.....	135
6.3 Introdução.....	136
6.4 Material e Métodos.....	138
6.4.1 Material.....	138
6.4.1.1 Microrganismo.....	138
6.4.1.2 Meio fermentativo.....	138
6.4.2 Condução da fermentação.....	138
6.4.2.1 Técnicas analíticas.....	139
6.4.2.1.1 Determinação de pH.....	139
6.4.2.1.2 Determinação da porcentagem de sólidos solúveis totais.....	139
6.4.2.1.3 Determinação da acidez sulfúrica.....	139
6.4.2.1.4 Determinação de Açúcares Redutores Totais (ART) e Açúcares Redutores Residuais Totais (ARRT).....	140

6.4.2.1.5 Determinação da viabilidade celular.....	140
6.4.2.1.6 Determinação do etanol.....	140
6.4.2.1.7 Determinação da porcentagem de levedo	140
6.4.2.1.8 Cálculo dos Parâmetros de Fermentação da Produção de Etanol	141
6.4.3 Estudo da reologia.....	142
6.4.4 Análise matemática e estatística.....	143
6.5 Resultados e Discussão	145
6.5.1 Análises experimentais dos caldos fermentados de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> SA-1 a 32 e 38°C.....	145
6.5.2 Modelagem matemática do processo fermentativo.....	150
6.5.3 Comportamento reológico dos caldos das fermentações de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> SA-1 em mosto sintético a 32 e 38°C	152
6.5.4 Resultados da modelagem reológica.....	157
6.6 Conclusão.....	162
6.7 Referências.....	162
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	167

INTRODUÇÃO

1 CAPÍTULO

O etanol é, atualmente, um dos mais importantes combustíveis obtidos de fontes renováveis que vem contribuindo para a redução dos impactos negativos do uso generalizado de combustíveis fósseis. Há uma grande produção de açúcar, etanol e energia nas usinas sucroenergéticas do país, e o estado de São Paulo encontra-se em destaque no cenário nacional.

No processamento de biocombustíveis, muito frequentemente trabalha-se com produtos líquidos ou pastosos, em todas ou em algumas das operações industriais realizadas (evaporação, cozimento, fermentação, destilação, entre outras), sendo imprescindível a utilização de um projeto adequado de instalação que garanta o ótimo desempenho do processo. Nos projetos de processos, é necessário conhecer, entre outras, as características físicas das correntes que os compõem, podendo-se destacar o comportamento reológico do fluido a ser processado. Seu conhecimento é de fundamental importância para evitar possíveis erros no dimensionamento de bombas, tubulações, centrífugas, agitadores, etc., os quais poderiam repercutir negativamente no custo do processo ou resultar em equipamentos que não funcionam adequadamente por terem sido subdimensionados.

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo estudar a reologia de melaços de cana-de-açúcar, do creme de levedura e do processo fermentativo de *Saccharomyces cerevisiae* SA-1, em diferentes condições, utilizando reômetro de cilindros concêntricos.

No primeiro e segundo capítulos é apresentada a introdução e os objetivos gerais e específicos do trabalho realizado.

No terceiro capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica de todos os assuntos abordados nos demais capítulos. O quarto capítulo traz a discussão sobre o comportamento reológico do melaço de cana-de-açúcar em diferentes concentrações de sólidos (20, 30, 40, 50, 60 e 70°Brix) e temperaturas de 21, 32, 43, 54, 65, 76, 87 e 98°C, demonstrando, dessa forma, o comportamento deste material a partir de sua saída da centrífuga batelada da fábrica de açúcar até sua utilização como mosto de fermentação para produção de bioetanol.

No quinto capítulo é discutido o comportamento reológico do creme de levedura. Na fermentação industrial, a levedura *Saccharomyces cerevisiae* é utilizada e após o processo fermentativo, o vinho é centrifugado. O vinho delevurado é enviado à destilação e parte do creme de levedura é utilizada para uma nova fermentação. O excedente formado deste material pode ter aplicação direta na alimentação animal ou ser enviado ao processamento de secagem. Portanto, foi estudado o comportamento reológico do creme de levedura como função da concentração (p/v) e da temperatura demonstrando o que ocorre com este material a partir da centrífuga batelada até a entrada no secador Spray-Dryer para produção de levedura seca.

No sexto capítulo são demonstrados os dados do comportamento reológico de caldos de fermentações de *Saccharomyces cerevisiae* SA-1 a 32 e 38°C. E no sétimo capítulo são apresentadas as considerações finais.

OBJETIVOS

2 CAPÍTULO

2.1 Objetivos Gerais

Avaliar o comportamento reológico do melão de cana-de-açúcar e do creme de levedura, materiais envolvidos no processamento de bioetanol na indústria sucroenergética.

Determinar o comportamento reológico de caldos de fermentação de *Saccharomyces cerevisiae* SA-1 em mosto de composição química definida para a produção de bioetanol.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o comportamento reológico do melão em diferentes concentrações e temperaturas. Desenvolver modelos matemáticos que correlacionem o índice de consistência e o índice de comportamento do fluido com a temperatura e concentração de sólidos.
- Avaliar o comportamento reológico do creme de levedura em diferentes concentrações e temperaturas. Desenvolver modelos matemáticos que correlacionem o índice de consistência e o índice de comportamento do fluido com a temperatura e concentração de massa.
- Avaliar o comportamento reológico de caldos de fermentação de *Saccharomyces cerevisiae* SA-1 a 32 e 38°C de 0 a 10 horas.

Desenvolver modelos matemáticos que predizem o comportamento do pH, acidez, concentração de etanol, porcentagem de sólidos solúveis totais, porcentagem de levedo em relação ao tempo de fermentação na faixa de temperatura 32 a 38°C. Determinar modelos que correlacionem os índices de consistência e de comportamento do fluido com a temperatura e tempo de fermentação.

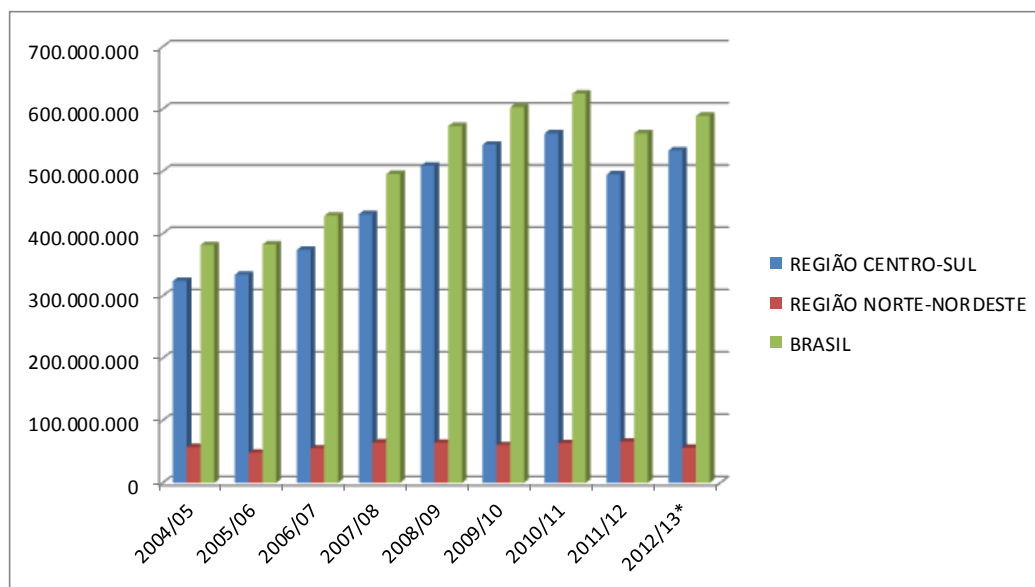
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3 CAPÍTULO

3.1 O mercado dos produtos da cana-de-açúcar

O etanol é, atualmente, um dos mais importantes combustíveis obtidos de fontes renováveis que vem contribuindo para a redução dos impactos negativos do uso generalizado de combustíveis fósseis. O Brasil tem uma importante vantagem, em relação às diversas economias mundiais, ou seja, a abundância de terra agriculturável. É o líder mundial na produção de etanol derivado de cana-de-açúcar com positivas projeções para os próximos anos, devido, principalmente, ao crescimento no consumo doméstico com uma produção estimada de 58,8 bilhões de litros em 2019, valor este duas vezes superior ao alcançado no ano recorde 2008, no qual houve um consumo interno de 50 bilhões de litros (BRASIL, 2014). As produções de cana-de-açúcar, etanol e açúcar no país são demonstradas nas Figuras de 3.1 a 3.3 conforme dados coletados pelo Departamento da Cana-de-Açúcar e Agroenergia (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - Secretaria de Produção e Agroenergia) e divulgados pela União da Agroindústria da Cana-de-Açúcar (UNICA, 2014).

Neste contexto, a região centro-sul é a grande produtora e o estado de São Paulo encontra-se em destaque no cenário nacional sendo responsável por 56,4% da produção de cana-de-açúcar, 40,5% da produção de etanol e 63,4 % da produção de açúcar (UNICA, 2014).

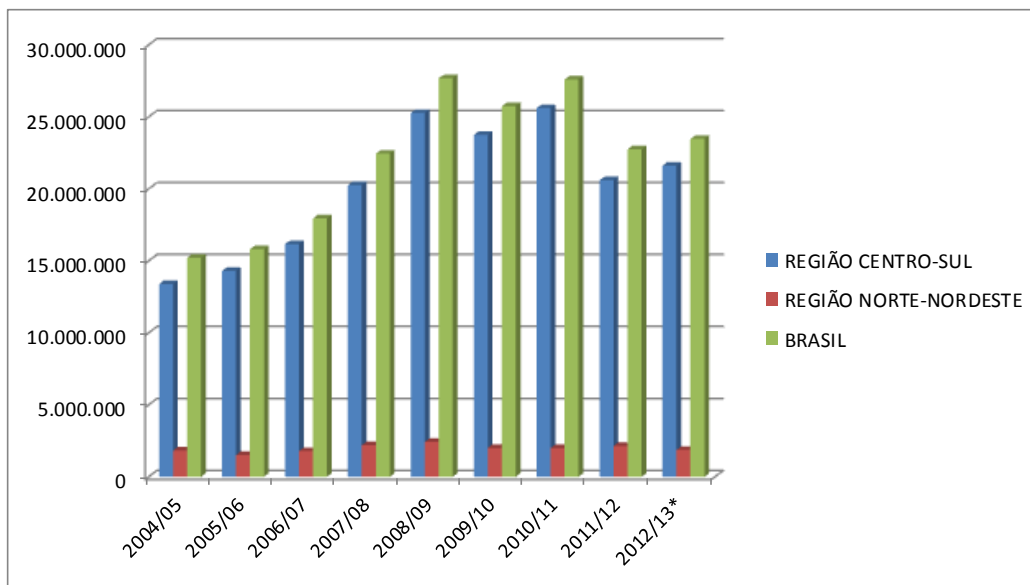


* Dados atualizados até 01/09/2013

Figura 3.1- Produção (em toneladas) de Cana-de-Açúcar nas safras 2004/05 a 2012/13.

Fonte: UNICA, 2014.

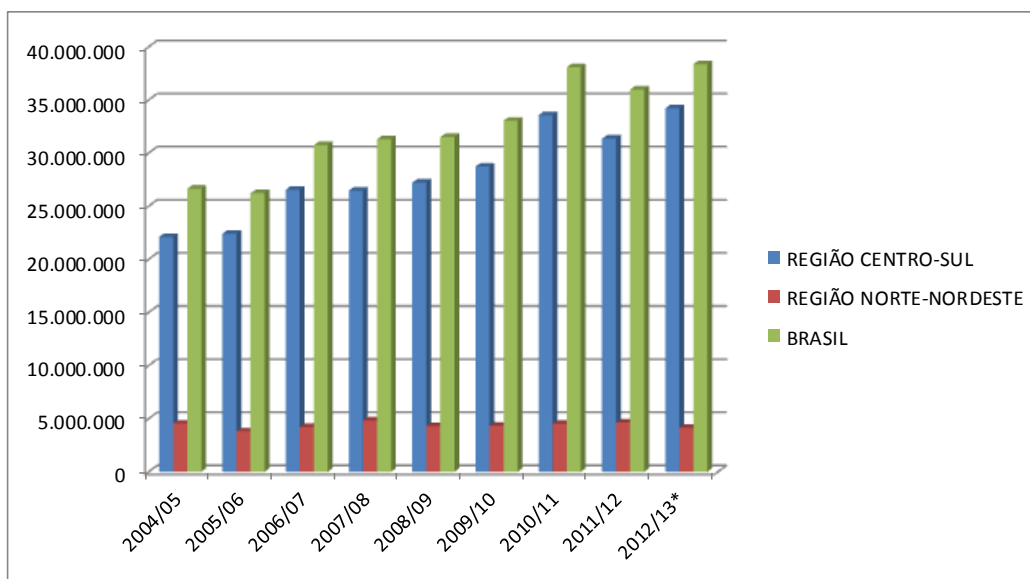
De acordo com a UNICA (2014), cada hectare de cana plantada produz de 50 a 100 toneladas de cana-de-açúcar. A produção de caldo de cana, melaço e açúcar, por tonelada de cana, são de 500 a 1000 litros, de 25 a 40 litros e de 130 a 140 Kg, respectivamente. Observa-se pela Figura 3.2 que a produção de etanol praticamente se manteve constante nas duas últimas safras (2011/12 e 2012/13) analisadas enquanto houve um aumento em relação à quantidade de açúcar produzido.



* Dados atualizados até 01/09/2013

Figura 3.2 - Produção de etanol (hidratado e anidro) nas safras 2004/05 a 2012/13.

Fonte: UNICA, 2014.



*Dados atualizados até 01/09/2013

Figura 3.3 - Produção de Açúcar (em toneladas) nas safras 2004/05 a 2012/13.

Fonte: UNICA, 2014.

3.2 Reologia

3.2.1 Importância e aplicações de reologia na indústria de biocombustíveis

Reologia é o estudo da deformação e do escoamento de materiais, equacionando a maneira como eles respondem à aplicação de uma tensão ou deformação. Na área de biocombustíveis, este estudo é importante, sobretudo, para projetar tubulações e equipamentos, no controle de qualidade, e em diversos outros fatores.

A reologia de produtos pode incluir o estudo das deformações e do escoamento das matérias-primas, dos produtos intermediários e finais da indústria de biocombustíveis. Para estudar o comportamento reológico dos diferentes produtos, é necessário recorrer à reometria, que permite obter equações que descrevem o comportamento reológico dos materiais, isto é, modelos matemáticos que correlacionam tensão versus deformação.

No processamento de açúcar e etanol, muito frequentemente trabalha-se com produtos líquidos ou pastosos, em todas ou em algumas das operações industriais realizadas (evaporação, cozimento, fermentação, destilação, entre outras), sendo imprescindível a utilização de um projeto adequado de instalação para garantir o ótimo desempenho do processo. Nos projetos de processos, é necessário conhecer, entre outras, as características físicas das correntes que os compõem. Uma dessas características é o comportamento reológico do fluido a ser processado, cujo conhecimento é de fundamental importância para evitar possíveis erros no dimensionamento de bombas, tubulações, agitadores, etc., os quais poderiam repercutir negativamente no custo do processo ou resultar em equipamentos que não funcionam adequadamente por terem sido subdimensionados (GABAS; MENEZES; TELIS-ROMERO, 2012).

3.2.2 Classificação reológica dos fluidos

Um fluido é uma substância que se deforma continuamente quando submetido a uma tensão de cisalhamento, não importando quão pequena é essa tensão. Do ponto de vista reológico, os fluidos podem ser classificados em diferentes categorias, e devido à sua grande variedade em estrutura e composição, apresentam características reológicas que vão desde um simples comportamento newtoniano a um não-newtoniano que pode ou não ser dependente do tempo.

A Figura 3.4 mostra o comportamento das curvas características dos fluidos, independentemente do tempo.

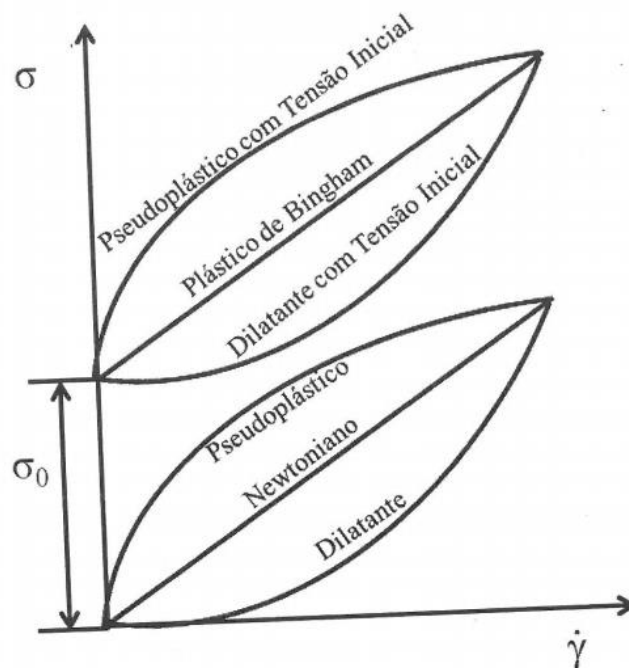


Figura 3.4 - Comportamento reológico dos fluidos, independentemente do tempo
Fonte: Gabas; Menezes; Telis-Romero, 2012.

Os que obedecem à lei de Newton, isto é, aqueles cuja razão entre tensão de cisalhamento e gradiente de velocidade (taxa de deformação) é constante (sem a tensão inicial), para determinadas temperatura e pressão, são denominados Newtonianos (ARAUJO, 2003). Esses fluidos são geralmente: água, solventes orgânicos, óleos e soluções de compostos de baixo peso molecular,

como a glicose, sacarose, entre outros. Um tipo de alimento com comportamento newtoniano pode mudar a não-newtoniano, dependendo de sua origem, concentração de sólidos e outras propriedades relacionadas a interações moleculares (ALVARADO; AGUILERA, 2001). Segundo Machado (2002), os fluidos são Newtonianos quando a viscosidade só é influenciada pela temperatura e pressão. Assim, uma única determinação experimental é suficiente para definir o parâmetro reológico deste fluido. A sua viscosidade é única e absoluta, pois a razão entre a tensão cisalhante e a taxa de deformação é constante.

A maioria dos alimentos de interesse industrial mostra uma relação mais complicada entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento. Esses são os fluidos não newtonianos, nos quais a viscosidade, denominada para estes de aparente, é influenciada pela taxa de deformação. Segundo Gabas, Menezes e Telis-Romero (2012), os fluidos não Newtonianos são divididos em duas categorias: fluidos dependentes do tempo e fluidos independentes do tempo. Para os fluidos classificados como independentes do tempo, à temperatura constante, a viscosidade aparente depende somente da taxa de deformação; porém, para os fluidos dependentes do tempo, a viscosidade aparente também depende do tempo de aplicação da tensão de cisalhamento.

A grande maioria dos fluidos não-newtonianos é independente do tempo, e denomina-se pseudoplástico quando a taxa de acréscimo na tensão de cisalhamento diminui com o aumento da taxa de deformação. Araujo (2003) descreve que o comportamento de um fluido pseudoplástico é explicado pela modificação da estrutura de cadeias longas de moléculas com o aumento do gradiente de velocidade. Essas cadeias tendem a se alinhar paralelamente às linhas de corrente, diminuindo a resistência ao escoamento. Em altos gradientes de velocidade, esses fluidos tendem a um comportamento Newtoniano, devido à completa orientação das cadeias ou partículas, e para baixos gradientes de velocidade, esses fluidos também apresentam comportamento Newtoniano devido à completa distribuição ao acaso da orientação das partículas. Para os fluidos pseudoplásticos, o índice de comportamento do fluido n é menor que a unidade e quanto menor o seu valor, mais intenso é o comportamento pseudoplástico.

Segundo Adorno (1997), o valor de n decresce com o aumento do conteúdo de sólidos, ao passo que para a maioria dos fluidos, o valor de n é pouco afetado pela variação da temperatura.

Os fluidos dilatantes são outra categoria de fluidos não-newtonianos independentes do tempo, e estes exibem um comportamento oposto ao pseudoplástico, ou seja, a taxa de acréscimo na tensão de cisalhamento aumenta com o aumento da taxa de deformação. Esses fluidos são mais raros, e podem ser representados por: suspensões de areia, méis de abelha de flores de certas espécies de eucaliptos, entre outros. Segundo Araujo (2003), o fenômeno da dilatância é explicado pela existência, no líquido, de um sistema de partículas densamente empacotado. Se esse sistema for submetido ao cisalhamento, deverá ocorrer uma certa separação das partículas, antes que elas comecem a deslizar umas sobre as outras. Como consequência, ocorrerá um aumento global de volume. Assim à medida que as tensões aumentam, as partículas passam a interagir entre si, aumentando a viscosidade do sistema.

Os fluidos de Bingham, também não-newtonianos independentes do tempo, apresentam tensão residual e um comportamento linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação. Geralmente são soluções concentradas de polímeros ou dispersões concentradas de proteínas.

Os fluidos não-newtonianos reopéticos ou tixotrópicos são dependentes do tempo, cuja viscosidade para um gradiente de velocidade constante aumenta ou diminui com o tempo.

Para os fluidos denominados tixotrópicos, a viscosidade diminui com o tempo a uma taxa de deformação fixa, já para os fluidos denominados reopéticos, ocorre o inverso, pois a viscosidade aumenta (GABAS; MENEZES; TELIS-ROMERO, 2012). De acordo com Tabilo-Munizaga e Barbosa-Cánovas (2005), o comportamento tixotrópico dos fluidos indica a redução da resistência da estrutura durante a fase em que há a tensão aplicada, mas uma completa recuperação da estrutura durante a fase em que não há mais tensão sendo aplicada ao fluido (fase de descanso do fluido). Além disso, a tixotropia significa que a história do escoamento é importante para a determinação da viscosidade em

processos, como mistura, escoamento em tubos, centrifugação, entre outros, nos quais a viscosidade varia por um longo período de tempo. Ao contrário dos fluidos tixotrópicos, os fluidos denominados reopéticos têm um aumento da resistência da estrutura durante a fase em que há tensão aplicada e a consequente recuperação da estrutura (e da viscosidade) ao final do período de aplicação da tensão. Esse tipo de comportamento pode causar problemas em processos, pois o aumento da viscosidade ao longo do tempo pode causar danos aos equipamentos utilizados nas operações de mistura, escoamento, centrifugação, entre outras.

Os fluidos que não se enquadram nas classes anteriores são os fluidos viscoelásticos, os quais podem agir como sólidos (elasticidade) ou fluidos (plasticidade) puramente viscosos não-newtonianos, conforme as tensões aplicadas. A determinação do comportamento viscoelástico exige equipamentos caros que se usam nos laboratórios de desenvolvimento de produtos.

3.2.2.1 Modelos Reológicos

Os equipamentos utilizados para se obter as medidas reológicas padrões, possuem uma geometria a qual produz um escoamento cisalhante simples, em estado estacionário. As propriedades reológicas dos fluidos podem ser definidas pela Equação 3.1, que relaciona a tensão de cisalhamento, τ , aplicada ao fluido, com o gradiente de velocidade, $\dot{\gamma}$, resultante (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 1960).

$$\tau = f(\dot{\gamma}) \quad \text{Equação 3.1}$$

A importância de um modelo reológico é a representação matemática da relação entre os valores experimentais de $\dot{\gamma}$ e τ . Esses modelos baseiam-se em aspectos teóricos relacionados com a estrutura do fluido, e são utilizados para relacionar propriedades reológicas de um fluido com grandezas práticas, como concentração, temperatura, pH, índice de maturação, etc. (ARAUJO, 2003).

Os modelos reológicos, de um modo geral, são isotérmicos, pois descrevem um comportamento de um fluido a uma temperatura fixa, e os parâmetros do modelo são relacionados com a temperatura através de equações específicas. Mas, alguns modelos, conhecidos como não-isotérmicos, já incluem as relações com a temperatura (GABAS; MENEZES; TELIS-ROMERO, 2012).

Como já foi citado anteriormente, fluidos denominados Newtonianos são os fluidos que apresentam uma relação linear entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento, para determinadas condições de pressão e temperatura. Portanto, esse comportamento é descrito matematicamente pela Equação 3.2 em que a viscosidade do fluido é constante.

$$\sigma = \mu \dot{\gamma} \quad \text{Equação 3.2}$$

Na maioria dos alimentos o comportamento reológico é não newtoniano independente do tempo. Os fluidos se classificam em duas categorias principais: aqueles que não necessitam de uma tensão inicial (τ_0) para escoar (fluidos pseudoplásticos e dilatantes) e aqueles que necessitam de uma tensão inicial ou residual para escoar (fluidos Bingham e Hershey-Bulkley).

O modelo reológico mais largamente utilizado para descrever o escoamento de fluidos não newtonianos é o modelo da Lei da Potência, ou mais comumente denominado Ostwald-De-Waele (Equação 3.3). É recomendado para fluidos que iniciam o processo de escoamento quando a tensão de cisalhamento aplicada supera a tensão inicial característica de cada um desses fluidos (QUEIROZ, 1998).

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n \quad \text{Equação 3.3}$$

onde: K = índice de consistência e n = índice de comportamento do fluido.

Neste caso a viscosidade aparente é dada pela Equação 3.4:

$$\eta_a = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{Equação 3.4}$$

onde η_a é função de $\dot{\gamma}$ e/ou tensão de cisalhamento.

De acordo com o valor de n , o qual pode assumir valores maiores, iguais ou menores que 1, os fluidos podem ser classificados em pseudoplásticos, dilatantes ou newtonianos. Para valores de n menores que 1, a viscosidade aparente decresce com a taxa de deformação e o fluido é caracterizado como pseudoplástico. A maior parte dos alimentos não-newtonianos apresentam este comportamento. Para o valor de n igual a 1, tem-se um fluido newtoniano, com K igual à viscosidade. Quando n for maior que 1, a viscosidade aparente aumenta com o aumento da taxa de deformação (gradiente de velocidade) e o fluido é caracterizado como dilatante (ARAUJO, 2003).

Quando um fluido não-Newtoniano possuir uma tensão inicial de escoamento, este não poderá ser representado pelo modelo da Lei da Potência. Existem outros modelos a serem utilizados neste caso, como o Modelo de Bingham, Modelo de Hershey-Bulkley, Casson, Mizhari e Berk, dentre outros encontrados na literatura.

3.2.2.2 Modelo de Bingham

É o mais simples dessa categoria. Mostra a relação linear entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação, após vencer a tensão de cisalhamento inicial (τ_0). A representação matemática desses fluidos é dada pela Equação 3.5.

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Equação 3.5}$$

Para $\tau > \tau_0$

onde: τ_0 = tensão de cisalhamento residual ou inicial e η_p = viscosidade plástica de Bingham.

3.2.2.2.1 Modelo de Hershey-Bulkley

Esse modelo é uma extensão do modelo da lei da potência com tensão de cisalhamento inicial, e é representado pela Equação 3.6.

$$\tau = \tau_{oh} + k_h \cdot \dot{\gamma}^{\eta_h} \quad \text{Equação 3.6}$$

onde: τ_{oh} = tensão residual; k_h = índice de consistência; η_h = índice de comportamento do fluido (ARAUJO, 2003).

Um outro modelo bastante conhecido é o de Casson. Este modelo tem sido utilizado na estimativa da tensão inicial em alimentos (VITALI; RAO, 1984), encontrando um ótimo ajuste do modelo de Casson aos dados experimentais para purê de goiaba. Vidal (1997) também utilizou o modelo de Casson na descrição do comportamento da polpa de manga integral, filtrada e centrifugada.

Casson (1959) obteve a seguinte expressão matemática (Equação 3.7):

$$\tau^{1/2} = K_{oc} + k_c \cdot \dot{\gamma}^{1/2} \quad \text{Equação 3.7}$$

onde τ é a tensão de cisalhamento (Pa), $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação (1/s), k_c é a viscosidade plástica de Casson (Pa.sⁿ) e K_{oc} é a tensão inicial (Pa), ou tensão residual, que pode ser definida como a tensão de cisalhamento mínima para o fluido escoar.

Mizhari e Berk (1972) mostraram que o modelo de Casson não descreve o comportamento real para baixos valores de taxa de deformação em suco de laranja concentrado. Dessa forma, o modelo de Mizhari e Berk surgiu como uma modificação do modelo de Casson, tendo sido criado para ser utilizado no estudo do escoamento de suco de laranja concentrado e suspensões de partículas interagindo entre si em um meio pseudoplástico.

3.2.2.3 Viscosidade

A viscosidade é considerada a principal propriedade reológica de um fluido. Em muitas operações das indústrias de alimentos, conhecer a viscosidade do fluido é essencial para a definição do equipamento mais apropriado. No processamento de alimentos, a medição da viscosidade permite controlar a qualidade das matérias-primas, avaliar o efeito das variações nas condições de processamento sobre os produtos durante a fabricação e estimar o produto final. Essa medição constitui uma valiosa informação para otimização das propriedades dos produtos na indústria alimentícia, para a redução dos custos nos ingredientes e para garantir uma melhor consistência do produto. O termo viscosidade é comumente utilizado para fluidos Newtonianos, enquanto para fluidos Não-Newtonianos o termo mais apropriado a se utilizar é viscosidade aparente, a qual depende somente da magnitude da taxa de deformação ou da tensão de cisalhamento.

A viscosidade, definida como a consequência dos atritos internos na massa dos fluidos, representando resistência ao escoamento, pode mudar consideravelmente em algumas operações, em particular, nos processos que envolvem aquecimento, resfriamento, homogeneização e concentração, bem como durante fermentações industriais (LEWIS, 1993).

Segundo Gabas, Menezes e Telis-Romero (2012), a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento em fluidos pseudoplásticos e plásticos de Bingham. Em fluidos Herschel-Bulkley, a viscosidade aparente decrescerá com altas taxas de deformação quando ($0 < n < 1$). Por outro lado, em fluidos Newtonianos ela se mantém constante e em fluidos dilatantes ela aumenta com o aumento da taxa de deformação, como mostra a Figura 3.5.

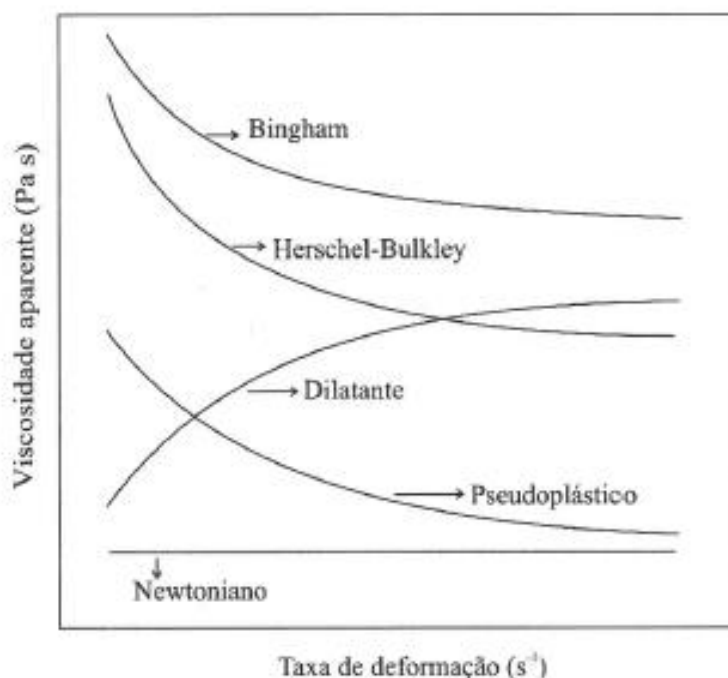


Figura 3.5 - Viscosidade aparente de fluidos independentemente do tempo
Fonte: Steffe, 1996.

A temperatura é um parâmetro relacionado com a energia interna da substância ou mistura, e ela exerce grande influência sobre o comportamento reológico dos alimentos. Durante o processamento, os alimentos fluidos são submetidos a diversas temperaturas, como, por exemplo, nos evaporadores. A experiência tem mostrado que a viscosidade de um líquido é altamente influenciada por mudanças da temperatura.

Trabalhos específicos que reportam o efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente de diversos produtos alimentícios avaliam a viscosidade aparente indiretamente através dos valores de K (índice de consistência) e n (índice de comportamento) calculados a partir dos ajustes das equações características de modelos reológicos como Lei da Potência e Herschel-Bulkley, sendo a Equação de Arrhenius comumente empregada para descrever o comportamento da viscosidade aparente ou do índice de consistência em função da temperatura (SIMUANG; CHIEWCHAN; TANSAKUL, 2004; NURUL; AZEMI; MANAN, 1998; GRIGELMO-MIGUEL; BARZ-RIBAS; MARTÍN-BELLOSO, 1999; HOBANI, 1998; HASSAN; HOBANI, 1998).

De uma maneira geral, o aumento na temperatura resulta na diminuição do valor do índice de consistência (k), enquanto que o valor do índice de comportamento do fluido (n) é pouco afetado pela temperatura (TELIS-ROMERO; GABAS; MENEZES, 2012).

De acordo com Adorno (1997), Rao (1999) e Cabral (2000), a viscosidade aumenta com o aumento da concentração de sólidos solúveis ou insolúveis para um determinado fluido e isso se deve a diversos aspectos, como o aumento do atrito entre as moléculas pelo aumento da interação molecular, formato das partículas, efeitos eletroviscosos, entre outros. Ainda não existe uma teoria capaz de prever tais comportamentos, devido à complexidade dos sistemas envolvidos.

Em soluções que contêm açúcar, a viscosidade aumenta rapidamente nas altas concentrações, devido às moléculas de sacarose formarem agregados hidratados em altas concentrações e baixas temperaturas, diminuindo a quantidade de água livre disponível. Com o aumento da temperatura, esses agregados são destruídos rapidamente, diminuindo de modo acentuado a viscosidade aparente. Assim, como resultado, a viscosidade varia bastante com a temperatura em altas concentrações, indicando uma alta energia de ativação, sendo maior quando a concentração diminui (ARAÚJO, 2003).

A presença de soluções de sacarose na fase aquosa de sistemas alimentares líquidos contendo hidrocolóides pode mudar as suas propriedades reológicas: o efeito pode ser tanto o aumento quanto a diminuição na viscosidade do sistema devido ao aumento da viscosidade da fase aquosa ou redução da hidratação das moléculas de hidrocolóides, respectivamente. O efeito da interação hidrocolóide-sacarose no comportamento de escoamento dos produtos depende da composição do mesmo, das concentrações dos ingredientes, bem como das propriedades reológicas dos hidrocolóides em particular (YANES; DURAN; COSTELL, 2002). Hosseini-Parvar et al. (2012) estudaram as propriedades reológicas de soluções contendo diferentes taxas e concentrações de três hidrocolóides, goma de semente de manjeriço, goma guar e carboximetilcelulose. Todas as soluções contendo açúcar-gomas mostraram serem fluidos

pseudoplásticos. Em geral, a presença de sacarose aumentou a viscosidade aparente do caldo e o índice de consistência, e diminuiu o índice de comportamento de escoamento das soluções aquosas (n). Cancela, Álvarez e Maceiras (2005) relataram que quanto maior a concentração de sacarose, maior será os valores de viscosidade (K) e menor o valor de n. Chenlo, Moreira e Silva (2010) indicaram que a adição de açúcar eleva a viscosidade aparente de soluções de pectina e Goma Guar.

3.2.2.4 Equipamentos para medição dos parâmetros reológicos

Os instrumentos para medição da reologia dos alimentos podem ser classificados em três categorias: instrumentos de medição das propriedades fundamentais, medição empírica e medição imitativa. Todos os três tipos são utilizados na indústria de alimentos, porém, com o avanço das tecnologias os equipamentos de medição dos parâmetros fundamentais vêm sendo cada vez mais utilizados (BORWANKAR, 1992).

Os instrumentos capazes de medir os parâmetros reológicos fundamentais de alimentos fluidos e semissólidos são divididos em duas categorias gerais, do tipo rotacional e do tipo tubular, como mostra a Figura 3.6. Muitos destes instrumentos estão disponíveis comercialmente e outros são facilmente fabricados (STEFFE, 1996). Neste trabalho será abordado o funcionamento do reômetro tipo cilindros concêntricos, uma vez que este é o mais utilizado nas análises de amostras do processo de bioetanol (GABAS; MENEZES; TELIS-ROMERO, 2012).

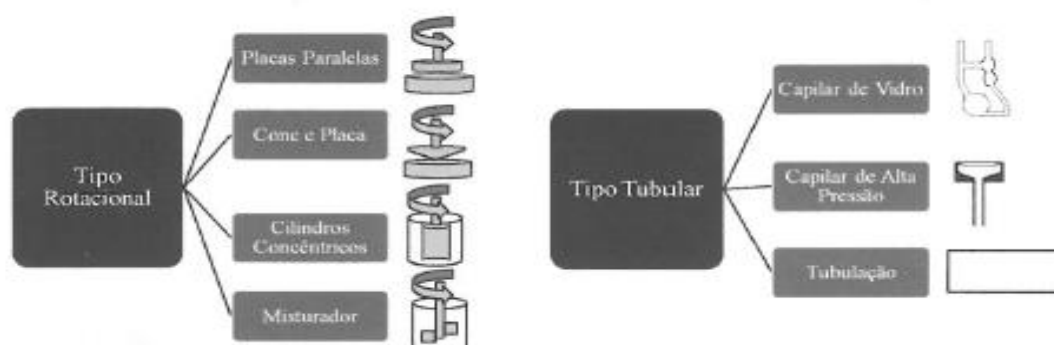


Figura 3.6 - Tipos de reômetros rotacionais e tubulares.

Fonte: Gabas; Menezes; Telis-Romero, 2012.

3.2.2.4.1 Reômetro de cilindros concêntricos

O reômetro de cilindros concêntricos é um instrumento disponível comercialmente e pode ser amplamente utilizado em pesquisas sobre reologia de biocombustíveis. Esse instrumento caracteriza-se por conter a amostra em um copo cilíndrico (cilindro externo) e ter um segundo cilindro imerso no primeiro (cilindro interno), de diâmetro menor e coaxial, como mostra a Figura 3.7. Um dos dois cilindros é forçado a girar com velocidade constante e o torque transmitido para o outro cilindro é medido. Ele é classificado como do tipo *Couette* quando o cilindro externo sofre rotação e o cilindro interno permanece em repouso, e do tipo *Searle*, quando o cilindro interno sofre rotação e o cilindro externo permanece em repouso (GABAS; MENEZES; TELIS-ROMERO, 2012).

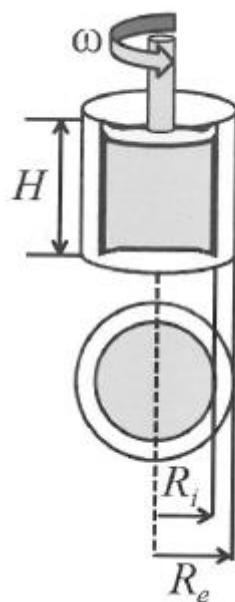


Figura 3.7 - Representação de um reômetro de cilindros concêntricos.
Fonte: Gabas; Menezes; Telis-Romero, 2012.

O reômetro de cilindros concêntricos é muito utilizado para soluções de polímeros, suspensões concentradas de partículas coloidais e géis. No exemplo mais simples (fluido Newtoniano), o líquido entre os dois cilindros sofre uma taxa de deformação constante. O cilindro interno movimenta-se a uma velocidade angular (ω) constante ou torque constante. Para obter o valor da viscosidade e dos parâmetros reológicos do fluido, são medidos o torque no cilindro estacionário ou a velocidade angular do cilindro em movimento. A razão entre o torque e a velocidade angular é a viscosidade do fluido (GABAS; MENEZES; TELIS-ROMERO, 2012).

3.3 A reologia no processamento da cana-de-açúcar

3.3.1 A cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma planta da família das gramíneas (*Saccharum officinarum* L.) cultivada nas regiões tropicais e subtropicais. No Brasil, ela é a base para a produção de açúcar, etanol, energia e outros

subprodutos. Sua composição química é apresentada na Tabela 3.1 e os seus principais constituintes estão indicados na Tabela 3.2.

Tabela 3.1 - Composição química da cana-de-açúcar

Composição	Teor (%)
Água	65 - 75
Açúcares	11 - 18
Fibras	08 - 14
Sólidos Solúveis	12 - 23

Fonte: Copersucar, 1988.

Tabela 3.2 - Constituintes da cana-de-açúcar

Constituintes	Sólidos Solúveis (%)
Açúcares	75 - 93
Sacarose	70 - 91
Glicose	2 - 4
Frutose	2 - 4
Sais	3 - 5
Ácidos orgânicos	1,5 - 4,5
Ácidos inorgânicos	1,0 - 3,0
Proteínas	0,5 - 0,6
Amido	0,001 - 0,05
Ceras e graxas	0,05 - 0,15
Corantes	3 - 5

Fonte: Copersucar, 1988.

Dessa forma observa-se que o caldo de cana é um sistema coloidal muito completo, com a água como o principal meio de dispersão.

Existem diversos fatores (internos e externos) que determinam a qualidade da matéria-prima para os processos produtivos de açúcar e etanol. Os fatores internos são inerentes à matéria-prima, tais como as quantidades de açúcares presentes (sacarose, glicose e frutose), fibra e minerais. Alguns fatores

externos importantes observados são a lesão da cana-de-açúcar, queima, geada, danos mecânicos, infestação por broca, impurezas minerais e vegetais, temperatura ambiente e umidade relativa do ar.

Segundo Elanco (2004) existem valores recomendados para indicadores de qualidade (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 - Indicadores de qualidade da cana-de-açúcar para o processamento industrial

Indicadores	Valores Recomendados
Bastonetes/ml	< 5,0 x 10 ⁵
% Álcool	< 0,06
% Acidez	< 0,80
Dextrana	< 500 ppm/Brix
% ART	Maior possível
% AR	< 0,8
Pureza (%)	> 85
Tempo de Queima/corte	Menor possível (< 35h)
% Terra	< 0,5 (< 5Kg/t cana)
% Broca	< 1,0

Fonte: Elanco (2004).

Em relação ao tempo de queima/corte e entrega à unidade industrial, nota-se que com o aumento deste há uma diminuição no rendimento global da indústria, na recuperação da fábrica de açúcar e aumentos no teor alcoólico do caldo e na cor do açúcar cristal (ICUMSA).

Também a umidade relativa do ar (%) está diretamente relacionada com o aumento da matéria mineral. Normalmente a porcentagem de impureza mineral trazida à unidade industrial juntamente com a cana varia entre (0,35 e 3,3) Kg/t cana. Quanto mais úmido o terreno, maior a quantidade de terra trazida para a indústria. Há, dessa forma, o aumento na contaminação bacteriana e na consequente concentração de dextrana, e queda no rendimento global da indústria. Conclui-se, portanto que é de extrema importância a diminuição do teor

de impureza mineral na matéria-prima para a redução consequente de bactérias contaminantes no processo industrial.

Muitos tipos de polissacarídeos podem ser encontrados na cana-de-açúcar, por exemplo, o amido, dextrana, levana, pectina, entre outros. A presença de polissacarídeos como a dextrana e o amido no caldo de cana-de-açúcar leva a uma operação ineficiente e a perdas de produção durante o seu processamento. Há o aumento da viscosidade do caldo e diminuição ou inibição da cristalização do açúcar, com aumento de perda de sacarose para o melaço, sendo difícil a remoção dos polissacarídeos devido à sua natureza e alta solubilidade.

3.3.1.1 Dextrana

A dextrana é um polímero de glicose produzido pela fermentação bacteriana em meio rico em sacarose, principalmente por bactérias do gênero *Leuconostoc* e *Streptococcus* (OLIVEIRA et al., 2002; KARTHIKEYAN; SWAMINATHAN; VARADARAJAN, 1999), que contaminam a cana-de-açúcar principalmente nas estações chuvosas (MEADE; CHEN, 1977).

O primeiro produto da fermentação utilizando a sacarose como substrato é a enzima dextranasacarase. Embora as bactérias possam crescer em vários carboidratos, a sacarose é o único substrato capaz de induzir a produção desta enzima (KARTHIKEYAN; SWAMINATHAN; VARADARAJAN, 1999). A dextranasacarase degrada a sacarose em uma molécula de frutose e uma de glicose, a qual é polimerizada em dextrana. A frutose permanece na solução e pode ser determinada analiticamente (CLARKE, 1988). Segundo Alvarez e Cardenty (1988), a formação da dextrana pode ocorrer antes do corte da cana ou durante o mesmo, e também no processamento industrial.

A dextrana é um polissacarídeo solúvel em água, onde sua solubilidade encontra-se relacionada ao grau de ramificação de sua cadeia e ao seu peso molecular. Quanto mais ramificações possuir em sua cadeia, menos solúvel em água será (AQUINO, 2006). Comumente as dextranas produzidas por

Leuconostoc mesenteroides, bactérias contaminantes da cana-de-açúcar, possuem mais de 90% de ligações glicosídicas α (1-6) e o restante das ligações α (1-4), α (1-3), α (1-2), conforme Singlet (2002). A Figura 3.8 mostra a estrutura química desse polissacarídeo.

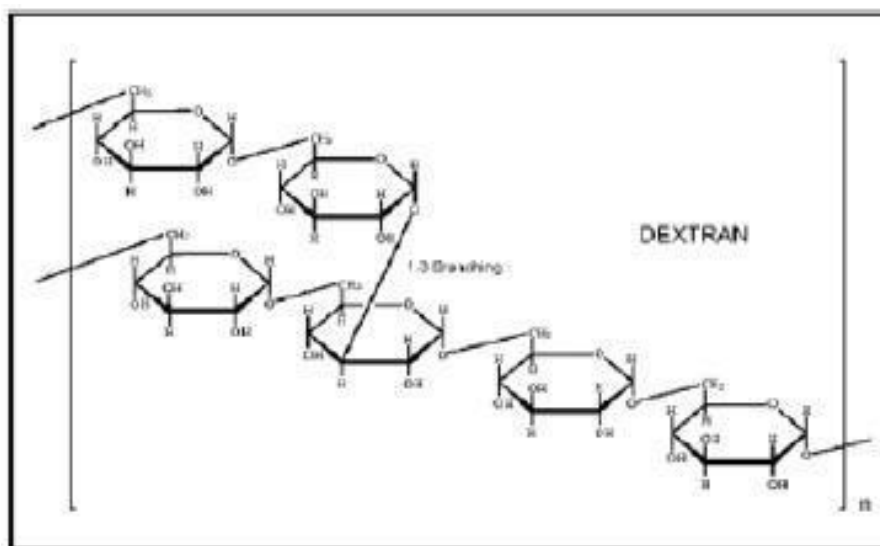


Figura 3.8 - Estrutura química da dextrana
Fonte: Rodriguez; Hanssen, 2007.

Em soluções aquosas (3% a 10%), a dextrana apresenta uma solução clara e estável às mudanças de temperaturas, como no congelamento e descongelamento (JEANES, 1966).

Os teores de dextrana encontrados na cana-de-açúcar nas unidades industriais variam de 250 a valores maiores de 1000 ppm em relação ao Brix, entretanto, em média pode-se encontrar valores de dextrana com 730 ppm/Brix.

Altas concentrações podem resultar em efeitos combinados de aumento de viscosidade, aumento do tempo de fervura e de evaporação, além da redução da taxa de cristalização. Também pode ocasionar deformação dos cristais de açúcar, entupimento de filtros e dificuldade de remoção do material em suspensão durante a clarificação do açúcar (NAESSENS et al., 2005). Quantidades de dextrana acima de 1000 ppm/Brix no caldo misto têm sido

reconhecidas como interruptoras das operações normais de processamento do açúcar. Também os prejuízos causados na destilaria são: aumento da viscosidade do vinho, prejuízo no desempenho das centrífugas de fermento, aumento no consumo de antiespumantes, aumento da floculação de fermento.

Maliska (1988) avaliou o efeito da concentração, massa molar e temperatura nas propriedades reológicas de soluções de dextranas. As amostras de dextrana utilizadas possuíam massas molares médias de $5,39 \times 10^5$ (denominada T500) e $2,18 \times 10^6$ (denominada T2000). Trabalhou-se com soluções nas faixas de concentração de (0,3 a 12,5) % m/v. No caso da dextrana T500 a 0,5%, a solução é newtoniana em toda taxa de deformação estudada. Entretanto, para a dextrana T2000 a 10%, apresenta comportamento pseudoplástico à medida que a taxa de deformação aumenta. Em ambas as amostras observa-se que com o aumento da concentração, em temperatura fixa, há o aumento da viscosidade.

3.3.1.2 Amido

O amido é encontrado em todos os produtos da cana-de-açúcar, incluindo açúcar bruto e refinado, com concentração variável conforme o país, estação do ano, cultivares, condições de cultivo, ocorrência de doenças na cana, maturidade, condições de processamento e o método de análise.

O amido é originado da fotossíntese, sendo produto primário da mesma, estocado nas folhas de cana-de-açúcar como fonte de reserva energética para a planta (BOYES, 1958). Segundo Imrie e Tilbury (1972), está presente no caule da cana, sendo mais abundante nas folhas e no ápice do caule. A colheita mecânica da cana-de-açúcar resulta em maior quantidade de amido no caldo, sendo maior o teor encontrado em cana-de-açúcar imatura (THARANATHAN, 2002).

O amido é composto por moléculas de amilose e amilopectina, sendo a última altamente ramificada. A amilose é uma macromolécula linear, formado por unidades de α -D-glicopirranose ligadas em α -(1,4), com poucas ligações α -(1,6) (entre 0,1% e 2,2%), demonstradas na Figura 3.9A, hidrofóbica, e

permite que o polissacarídeo forme complexos com ácidos graxos livres, com componentes glicéridos dos ácidos graxos, com alguns álcoois e com iodo (VANDEPUTTE; DELCOUR, 2004).

A amilopectina é o componente ramificado do amido. Ela é formada por cadeias de resíduos de α -D-glicopiranosose (entre 17 e 25 unidades) unidos em α -(1,4), sendo fortemente ramificada, com 4% a 6% das ligações em α -(1,6) (Figura 3.9B). Este componente contribui para o inchamento do grânulo, enquanto a amilose e os lipídios o inibem (TESTER; MORRISON, 1990). É praticamente insolúvel em água fria, solventes orgânicos e etanol, possuindo massa molar, de acordo com a Anvisa (2014), variável entre 300.000 a 2.000.000.

O peso molecular da amilopectina varia entre 50 e 500 x 10⁶ Daltons (LAJOLO; MENEZES, 2006).

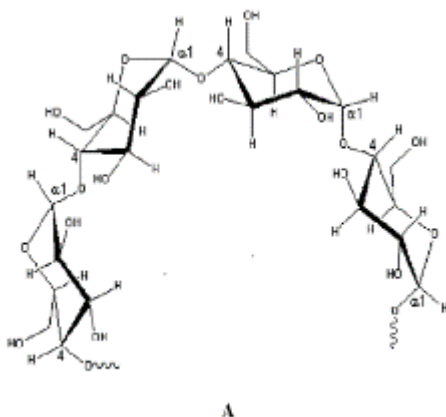


Figura 3.9A - Estrutura da amilose
Fonte: Lajolo; Menezes, 2006.

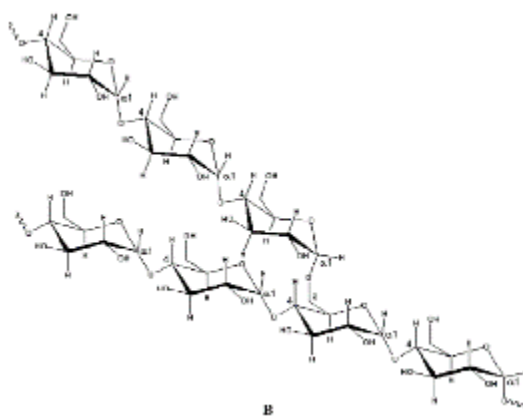


Figura 3.9B - Estrutura da amilopectina

Quando o amido entra em contato com a água fria, os grânulos incham ligeiramente (10 a 20%) devido à difusão e absorção de água nas regiões amorfas, mas esse processo é reversível pela secagem (WHO/FAO, 1998). No entanto, quando os grânulos são aquecidos em água, eles sofrem o processo de gelatinização, com perda da organização estrutural. Assim, a gelatinização é a mudança do grânulo de amido, sofrida pelo aquecimento de suspensões de amido em excesso de água com a consequente hidratação das moléculas de amilose e amilopectina, expansão do grânulo, resultando em ruptura e liberação de amilose e

amilopectina, transformando o caldo em uma substância viscosa e amorfa. Este processo sofre influência de compostos que competem pela água com o grânulo, como açúcares e sais minerais.

A gelatinização é a mudança do grânulo, sofrida pelo aquecimento de suspensões de amido em excesso de água. Este processo sofre influência de compostos que competem pela água com o grânulo, como açúcares e sais minerais. Conforme ocorre a hidratação das moléculas de amilose e amilopectina, o grânulo se expande, resultando em ruptura e liberação de amilose e amilopectina, transformando o caldo em uma substância viscosa e amorfa.

Na fabricação de açúcar e etanol, o amido é extraído da cana-de-açúcar na moagem por embebição a quente. Dessa forma, o amido é extraído do tecido da cana, solubilizado e gelatinizado. A água penetra primeiramente nas regiões amorfas, pois as pontes de hidrogênio são rompidas mais facilmente. A gelatinização e a solubilização dos grânulos de amido é finalizada durante a clarificação e evaporação (GODSHALL et al., 1994; HOOVER, 2001).

Há diversos relatos de que a presença de amido exerce efeito negativo no processamento de açúcar, resultando em aumento sinérgico de problemas com a viscosidade, independente da origem e da combinação com altas concentrações de dextrana (JOHNSON, 1989). A molécula de amido é insolúvel em temperaturas baixas, podendo gelatinizar quando atinge temperaturas em torno de 60°C, resultando no inchaço dos grânulos, que passam a ocupar maiores volumes. A aplicação da enzima α -amilase tem sido muito utilizada no processamento industrial gerando bons resultados. Essa enzima é aplicada, geralmente, no segundo estágio do evaporador, diminuindo as consequências negativas da presença do amido na fábrica de açúcar.

De acordo com Martim (1959), mesmo em pequenas quantidades de cana o amido pode alcançar concentrações altas, aumentando a viscosidade das massas e exercendo poder melassigênico alto no processo de concentração de açúcar. O amido também pode reduzir as taxas de cristalização e centrifugação, ficando assim ocluído no cristal de sacarose, aumentando a produção do melaço, reduzindo a filtrabilidade do açúcar bruto e impedindo

processos de descolaração da refinaria (ZHOU et al., 2008). O teor de amido no açúcar final é item de especificação, variando conforme o tipo de produto produzido. No açúcar VVHP, por exemplo, é aceitável sua presença até a concentração de 80mg/Kg (FRANÇOSO, 2013).

Marcotte, Taherian-Hoshahili e Ramaswamy (2001), realizaram estudos sobre a reologia de polissacarídeos (carragena, pectina, gelatina, amido e xantana) utilizados na indústria de alimentos em diferentes concentrações (1 a 6% dependendo do hidrocolóide) e de temperatura (20, 40, 60 e 80°C). Foi observado que quando utilizadas elevadas concentrações de gomas houve o aumento da viscosidade newtoniana e aparente, enquanto em elevadas temperaturas, houve redução delas. A gelatina, que é uma proteína, apresentou comportamento newtoniano enquanto os outros demais polissacarídeos estudados tiveram comportamento pseudoplástico.

3.3.2 Processamento industrial de açúcar e etanol

A cana-de-açúcar quando atinge seu ponto de maturação está pronta para o corte, que ainda pode ser realizado de forma manual ou, mais comumente, mecanicamente. Em seguida é transportada até as destilarias/ usinas sucroenergéticas para ser processada. Antes de seu processamento, essa matéria-prima passa pela pesagem, amostragem e análise de qualidade. Depois é extraído seu caldo, seguindo para a fabricação de açúcar e/ou de etanol.

O controle de qualidade da matéria-prima, no momento de sua chegada à indústria, é feito em laboratório por análises que irão determinar o valor da tonelada de cana a ser paga para o fornecedor em termos de Açúcar Total Recuperável (ATR). Para efeito de pagamento dos fornecedores são realizadas as seguintes análises: porcentagem em peso de sacarose aparente (Pol do caldo), a porcentagem em peso de sólidos solúveis contidos no caldo (Brix do caldo), pesagem do bolo úmido e determinação da porcentagem de fibra presente na cana. Após a realização de diversas equações consegue-se obter a quantidade de ATR (Açúcar Total Recuperável) por tonelada de cana-de-açúcar. Para o cálculo do

preço da cana de açúcar, conforme o Consecana (2006), o preço da cana-de-açúcar é calculado utilizando-se parâmetros tais como a qualidade da cana-de-açúcar expressa em kg de ATR (Açúcar Total Recuperável); o preço médio dos produtos acabados açúcar e etanol; a participação do custo da cana-de-açúcar (matéria-prima) no custo dos produtos produzidos, em nível estadual e o mix de produção e de comercialização do ano-safra de cada unidade industrial.

Além das análises para pagamento dos fornecedores de matéria-prima são realizadas análises químicas da cana-de-açúcar para calcular os rendimentos industriais, bem como prever as quantidades de açúcar e etanol que serão produzidas por tonelada de cana.

3.3.2.1 Limpeza da Cana-de-Açúcar

Segundo Nakahodo (1985), a cana chega à usina com certa quantidade de terra e impurezas que são retiradas do solo e carregadas junto à cana enquanto esta é colhida. Tais impurezas, se não são removidas, exercem papel negativo em todo o processo industrial, principalmente provocando desgaste das tubulações, bombas, aquecedores, válvulas, moendas, etc. Além disso, prejudicam a decantação do caldo e a filtração do lodo.

A mesa alimentadora é o primeiro equipamento pertencente ao processo, o qual recebe as cargas de cana do estoque, ou diretamente dos caminhões, transferindo-as a uma ou mais esteiras metálicas que conduzem a matéria-prima até as moendas ou difusor, passando pelo sistema de preparo. Segundo Astolfi Filho (2011), a maioria das plantas de lavagem de cana, atualmente, consiste em uma ou duas mesas de grande inclinação (45°), onde a água é enviada para a cana mediante a utilização de aspersores.

Em cada uma das mesas a cana é lavada com água a uma temperatura de aproximadamente 40°C. Com o objetivo de verificar se açúcar está sendo arrastado juntamente com a água de lavagem é feita uma análise diária de ART (Açúcares Redutores Totais) para o controle de perda.

Segundo Petersen (2011), diretor da Petersen Engenharia, no tocante à água, o protocolo ambiental está implantando mudanças radicais para a retirada das impurezas minerais e vegetais (terra, areia, palhiço) da cana, evidenciando a importância do sistema de limpeza a seco por ventilação, envolvendo a cana inteira ou picada, queimada ou crua. O palhiço será enviado para a cogeração junto com bagaço no último terno de moenda.

3.3.2.2 Preparo e extração da cana

O objetivo básico do preparo da cana é aumentar a sua densidade, ou seja, reduzir a cana de alimentação a tamanhos menores, e também realizar o máximo rompimento das células para liberação do caldo contido nelas. Isso é conseguido pela utilização de facas rotatórias (velocidade periférica de 60m/s) no sistema de transporte da cana e/ou através de desfibradores de martelos giratórios. Esses dois equipamentos preparadores operam com alta velocidade e baixa pressão.

O desfibrador, por sua vez, é formado por um tambor alimentador que compacta a cana à sua entrada, precedendo um rotor constituído por um conjunto de martelos oscilantes que gira em sentido contrário à esteira, forçando a passagem da cana por uma pequena abertura (1 cm) ao longo de uma placa desfibradora. A velocidade periférica dos desfibradores, de 60 a 90m/s, chega a fornecer índices de preparo de 80% a 92%. Este índice demonstra uma relação entre o açúcar das células que foram rompidas pelo desfibrador e o açúcar da cana.

Após o preparo da cana-de-açúcar, o material é enviado ao processo de extração do caldo em moendas ou difusor.

3.3.2.2.1 Extração do caldo

As moendas possuem rolos de compressão e estão, normalmente, dispostas em série. A cana é alimentada na sua parte superior,

posteriormente passando pelos rolos. Os rolos ou cilindros compressores possuem ranhuras que proporcionam uma extração de caldo mais eficiente. O caldo extraído na primeira moenda é chamado de caldo primário, e normalmente, por ser um caldo mais puro, é destinado à fábrica de açúcar. O caldo extraído nas demais moendas é chamado de caldo secundário e pode ser destinado tanto para a produção de etanol como açúcar, por possuir menor teor de pureza.

O primeiro terno é o que determina a capacidade da moagem. Segundo Rein (2007), para cana razoavelmente bem preparada é frequentemente possível extrair de 60% a 75% de sacarose no primeiro terno de uma moenda convencional. Astolfi Filho (2011) ressalta que o índice de extração é expresso como a porcentagem de sacarose extraída em relação ao total. Já o segundo terno trabalha somente com 70% da capacidade, decrescendo a capacidade para os demais ternos em pequenas porcentagens. Portanto a alimentação no primeiro terno é essencial para que haja um aumento da capacidade de extração.

O sistema de diluição do caldo (embebição) é utilizado para obter maior eficiência da extração. Consiste em se adicionar água pura ao bagaço do penúltimo terno com a função de diluir o caldo remanescente presente neste, conseguindo-se maior extração de sacarose. Uma série de análises é realizada na moenda para acompanhar a qualidade da matéria prima que está entrando no processo, bem como para verificar a eficiência de trabalho dos equipamentos.

Para se avaliar a eficiência do trabalho das moendas, deve-se relacionar o peso de açúcares que alimenta o equipamento com o peso contido no caldo extraído. A construção da curva de “brix” dos caldos dos ternos sucessivos é uma forma de controlar o desempenho da moenda, assim como a “pol” do bagaço final, a quantidade de água, dentre outros. Também é importante conhecer o desempenho dos ternos individuais, o que requer análise do bagaço de cada terno.

Na extração do caldo tem-se o bagaço, que se constitui, pelas suas características e volume produzido, no principal resíduo sólido gerado nessas unidades industriais. O bagaço apresenta-se como o mais significativo resíduo sólido gerado, em virtude da quantidade (entre 250 e 260 kg / t de cana), tendo necessidade de grandes áreas para armazenamento, concorrendo também para a

emissão de poluentes atmosféricos – material particulado (cinzas e fuligens) e gases (óxidos de nitrogênio), provenientes da sua queima em caldeira e, também, particulados (fragmentos) advindos de sua armazenagem ao ar livre (PAOLIELLO, 2006). Pesquisadores estão desenvolvendo novos usos para o bagaço da cana-de-açúcar, que anteriormente era considerado um dejetivo, e hoje é aproveitado, por exemplo, como ração animal, fertilizantes, matéria prima para indústria química e principalmente na geração de energia elétrica através de sua queima.

O bagaço final é constituído por celulose, um polímero da glicose formado por seis carbonos, as hexoses; por hemicelulose, composta por açúcares de cinco carbonos, chamados de pentoses; e pela lignina, um material estrutural da planta, associado à parede vegetal celular, responsável pela rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques aos tecidos vegetais (MARQUES, 2009). “In natura” é composto por 45% de fibras lignocelulósicas, 50% de umidade, 2 a 3% de sólidos insolúveis e 2 a 3% de sólidos solúveis em água (ICIDCA/GEPLACEA/PNUD, 1990).

Pereira et al. (2011) determinaram o comportamento reológico de amostras retiradas do processo de hidrólise enzimática do bagaço usando reômetro de cilindros concêntricos (AR-G2; TA Instruments). A viscosidade aparente foi determinada com amostragem regular em intervalos de tempo de 2 horas, em função da taxa de deformação ($100-1200s^{-1}$) a $50^{\circ}C$. Esta temperatura foi escolhida uma vez que é a mesma usada nos experimentos de hidrólise enzimática. O comportamento reológico da mistura hidrolisada, contendo 100g de bagaço de cana-de-açúcar tratado quimicamente (peso seco)/L de mistura enzimática (blenda de celulases, β -glicosidase e xilanases produzidas por *Trichoderma reesei* RUT C30 e *Aspergillus awamori*) foi de fluido pseudoplástico.

3.3.2.2 Tratamento do Caldo

O caldo da cana é uma suspensão coloidal de composição química bastante heterogênea e com a presença de partículas de diferentes faixas de tamanhos. Sua composição é muito variável em função da variedade e da maturação da cana-de-açúcar, do tipo de colheita, do solo, da adubação, das condições climáticas, das impurezas minerais e vegetais que acompanham a cana, bem como o próprio tempo entre as operações de corte e de moagem da matéria-prima. Cabe, portanto, às etapas do tratamento do caldo a tarefa da eliminação das impurezas presentes (SAMPAIO, 2013).

Assim, antes do caldo ser destinado à produção de açúcar e/ou etanol, este passa por um processo de retirada de impurezas, composto por tratamentos químicos e térmicos. O tratamento do caldo constitui-se de diversas fases como sulfitação, dosagem, aquecimento, decantação, filtração e flotação.

3.3.2.2.1 Sulfitação

Todo caldo destinado à fabricação de açúcar branco passa pelas colunas de sulfitação. Segundo Astolfi Filho (2011), nesta etapa, ocorre a absorção de anidrido sulfuroso (SO_2) pelo caldo. A sulfitação tem por objetivo clarificar o caldo retirando as impurezas presentes. O anidrido sulfuroso, produzido em fornos e alimentado na coluna de sulfitação tem diversas funções tais como:

- Ação purificante, pela formação de flocos constituídos principalmente por matéria orgânica;
- Ação descorante, pela redução das substâncias coloridas a compostos menos coloridos. No entanto quando estes compostos são expostos ao ar oxidam voltando ao estado original;
- Ação precipitativa, pela reação do anidrido sulfuroso e a cal, formando o sulfito de cálcio que é um sal pouco solúvel em pH neutro ou alcalino (HUGOT, 1977, v. 1). O pH do caldo sulfitado é mantido normalmente

na faixa de 3,8 a 4,3. Para o controle de qualidade são feitas análises de brix e pH em intervalos de 2,5 horas. O controle de pH é utilizado no controle de processo, de forma a verificar se as colunas de sulfitação estão sendo operadas de forma adequada.

Segundo Astolfi Filho (2011), dois aspectos importantes a serem observados nesta etapa são a formação de anidrido sulfúrico (SO_3) e a sublimação de enxofre. A formação de anidrido sulfúrico pode ser evitada operando-se o forno de queima de enxofre com pequena quantidade de excesso de ar. A sublimação de enxofre é reduzida resfriando-se os gases de combustão, dessa forma, o enxofre sublimado não entra em contato com o caldo.

3.3.2.2 Dosagem

Depois do caldo passar pela coluna de sulfitação é enviado ao tanque de calagem onde será neutralizado com leite de cal. No tanque de calagem, o caldo sulfitado entra em contato com o leite de cal, que reage formando sulfito de cálcio (sal insolúvel). Como funções desta etapa podem ser citadas a formação de substâncias solúveis e insolúveis e a floculação de substâncias de natureza coloidal suspensas no meio. Este processo visa à retirada de não açúcares em uma posterior decantação. Além disso, é importante aumentar o pH do caldo que, após a sulfitação, permaneceu muito baixo (em torno de 4,0). Em pH ácido, o processo de inversão é acelerado (ASTOLFI FILHO, 2011). O caldo deixa o tanque de calagem com pH de 6,8 a 7,2 e passa a ser chamado de caldo caleado.

O controle adequado de pH na saída do tanque de calagem é de vital importância para o sucesso do processo de clarificação do caldo, sendo por isto usualmente utilizados controladores automáticos de pH (OLIVA NETO, 1990). Para o controle de qualidade desta etapa, são retiradas amostras em intervalos de 2,5 horas para serem feitas análises de brix e pH do caldo caleado. Embora o sistema contenha um controle automático de pH, este procedimento é adotado para garantir segurança do controle.

3.3.2.2.3 Aquecimento

Ao sair do tanque de calagem, o caldo deve passar por aquecimento, de forma a entrar no sistema de decantação com uma temperatura de 100 a 105°C. Essa etapa também auxilia na separação dos colóides. Isto porque muitas destas substâncias, quando submetidas a altas temperaturas, sofrem o processo de desnaturação e se tornam insolúveis. Após o aquecimento, é importante a retirada de vapores formados, para que não prejudiquem a decantação das substâncias insolúveis. Uma opção para auxiliar na etapa seguinte (decantação) é a adição de floculante, cuja função é aglomerar as partículas insolúveis (ASTOLFI FILHO, 2011).

O caldo quando passa pelos aquecedores deposita uma série de impurezas nos tubos sendo necessária uma limpeza periódica da superfície de aquecimento por hidrojateamento.

3.3.2.2.4 Decantação

Depois do caldo passar pelos tratamentos químico (sulfitação e dosagem) e térmico (aquecimento) é enviado aos decantadores, responsáveis pela remoção das impurezas por sedimentação. Do ponto de vista prático, as funções desta etapa são a máxima remoção de não açúcares; produção de um caldo mais claro e um mínimo volume de borras (lodo). Para que estes objetivos possam ser alcançados é necessária uma perfeita interação entre a qualidade da matéria prima processada, a qualidade e a quantidade dos agentes clarificantes; controle de pH; temperatura e tempo de retenção do caldo no decantador.

Existem diferentes tipos de decantadores sendo utilizados nos processos industriais. São eles os decantadores convencionais com bandeja, decantadores semirrâpidos e decantadores rápidos sem bandeja. Os tempos de retenção em cada um deles variam, sendo de 2,5h, 1,5h e 1,0h, respectivamente. Após a decantação, o caldo clarificado é peneirado e segue para a evaporação ou fermentação e o lodo passará por outras etapas de separação (MANFRIM, 2011).

Astolfi Filho (2011) determinou as propriedades reológicas dos diferentes caldos obtidos ao longo do processo de biocombustíveis (caldos bruto, misto e clarificado) em diferentes temperaturas (277,4, 286,5, 296,4 e 307K). Foi utilizado um reômetro rotacional com geometria cone e placa e tensão controlada. Estes fluidos apresentaram um comportamento Newtoniano e, na faixa de temperatura estudada, os valores das viscosidades dos caldos de cana variaram de (0,5 a 0,004) mPa.s. De acordo com o autor, o comportamento Newtoniano do caldo de cana de açúcar deve ser atribuído aos solutos presentes de baixa massa molar. A dependência da viscosidade com a temperatura foi evidenciada por meio de uma equação do tipo de Arrhenius e o aumento na temperatura provocou a redução da viscosidade. As energias de ativação obtidas foram de 36796,5 J/mol, 37182,5 J/mol e 44912,9 J/mol para o caldo bruto, misto e clarificado, respectivamente.

3.3.2.2.5 Filtração

Nesta etapa, o lodo é misturado ao bagacilho (parte mais fina do bagaço) e também ao resíduo da flotação, quando houver, antes de se dirigir aos filtros. O bagacilho é utilizado como meio filtrante. Também é feita a adição de vapor, a fim de facilitar a filtração. Comumente são utilizados filtros rotativos a vácuo, os quais estão acoplados a ejetores (multijato) para a formação de vácuo e, conseqüentemente, sucção do caldo. Nos filtros, também é adicionada água quente sobre a camada de bagacilho e resíduos (torta) aderida sobre a tela dos filtros. Isto para reduzir ao máximo a quantidade de sacarose perdida na torta. A torta é enviada para a lavoura onde é utilizada como adubo (ASTOLFI FILHO, 2011). O caldo filtrado retorna à moenda ou difusor para ser novamente processado.

3.3.2.3 Evaporação

Segundo Howard (1989), o caldo clarificado deve ser concentrado e esterilizado para produção de etanol antes da etapa de fermentação para que o grau alcoólico do vinho não seja muito baixo. Já para a produção de açúcar, a prática usual é concentrar o caldo clarificado de 15°Brix até cerca de 70°Brix, o que requer a remoção de cerca de 80% em peso do caldo ou aproximadamente 70 - 80% do peso da cana (FERREIRA JÚNIOR et al., 2013).

Em usinas são utilizadas duas baterias de cinco evaporadores em múltiplo efeito, para a concentração do caldo formando o xarope para a produção de açúcar. O primeiro evaporador do conjunto é chamado de pré-evaporador e juntamente com os demais evaporadores concentram o caldo retirando vapor pela parte superior do aquecimento. O caldo é alimentado na parte lateral, acima da calandra, sendo descarregado pela parte inferior por diferença de pressão, produzida no último evaporador por um conjunto multijato. O vapor produzido no equipamento, vapor vegetal, é retirado pela parte superior e utilizado em outros equipamentos na fábrica.

3.3.2.4 Flotação

Os flotadores são equipamentos utilizados para aumentar a pureza do xarope, separando por flotação partículas de não açúcares, melhorando assim a qualidade do produto destinado à fabricação de açúcar. Para o controle do processo de flotação utiliza-se o parâmetro redução de cor do xarope simples em relação ao flotado. Pode-se dizer que esta queda de cor reflete a eficiência do sistema de flotação.

3.3.2.5 Fabricação de açúcar

O processo de produção de açúcar está fundamentado na cristalização da sacarose e posterior separação dos cristais. Ao chegar à fábrica de

açúcar, o xarope tem aproximadamente 60 a 70°Brix, sendo mantido em reservatório (tanque) até ser processado. Para fazer a separação da sacarose dos demais componentes do caldo, são utilizados, nas usinas de açúcar, processos de cristalização e centrifugação. A fase inicial do processo de produção de açúcar consiste na formação de minúsculos cristais (pê) nos cozedores a vácuo, sendo a fase final caracterizada pelo crescimento destes cristais.

O produto deste cozimento é utilizado como pé para o segundo sistema de cozimento. Os cozedores são equipamentos onde os cristais de sacarose são formados. Estes equipamentos trabalham a uma pressão abaixo da atmosférica fazendo com que a água evapore a uma temperatura menor que 100°C, evitando a inversão da sacarose e decomposição dos açúcares redutores (GALLO, 1990).

Nestes equipamentos, o xarope é alimentado e descarregado pela parte inferior do equipamento. É aquecido continuamente por um sistema de troca térmica que utiliza vapor vegetal e a temperatura é mantida por 3 horas a cerca de 70°C até que ocorra o final do cozimento.

Existe uma técnica bastante importante para a padronização dos tamanhos dos cristais de açúcar denominada granagem por sementeação. Ela consiste em introduzir certa quantidade de partículas de açúcar (semente) de tamanho definido em uma mistura supersaturada de xarope e mel, após a concentração da mistura próxima a 85 a 95°Brix (FERREIRA JÚNIOR et al., 2013). A quantidade de semente irá definir a quantidade e o tamanho dos cristais finais. Nenhum cristal novo irá se formar, e os cristais existentes irão crescer se as condições forem mantidas constantes.

Assim, o sistema de cozimento tem importância primordial no processo de produção, sendo responsável direto pelo tamanho e uniformidade dos cristais. Dessa forma, a temperatura do vácuo é mantida constante por quase todo o processo de 65 a 70°C, entretanto ao final do cozimento é elevada a cerca de 74°C. Esse procedimento visa garantir a estabilidade dos cristais, de forma a não serem dissolvidos nas centrífugas.

Após o término do cozimento, as massas presentes nos vácuos são enviadas aos cristalizadores que consistem de um reservatório com agitação constante por rosca sem fim e tem como função não deixar que os cristais de açúcar decantem antes de passarem pelas centrífugas. O último passo é o envio para os sistemas de centrifugação que podem ser contínuos ou descontínuos. O sistema contínuo é normalmente destinado à produção de magma, enquanto o descontínuo destinado à produção do açúcar final. O magma é produzido pela centrifugação da massa B gerando também mel final (melaço).

O melaço de cana-de-açúcar, um subproduto da indústria da cana-de-açúcar, é usado como substrato de fermentação na indústria de biocombustíveis devido aos seus compostos tais como açúcares, lipídeos, sais inorgânicos, açúcares invertidos e altas concentrações de ácidos orgânicos como o ácido trans-aconítico, antioxidantes e macromoléculas de alto peso molecular (amido, celulose, lignina, pectina, tanino) (KAUR; KALER; AAMARPALI, 2002; KUMAR et al., 1994) sendo capazes de produzir um grande número de compostos (GUAN et al., 2014, SHEN et al., 2014; VAN DER MERWE, 2014). O ácido aconítico é um ácido orgânico tribásico insaturado que existe como dois isômeros (cis e trans). O ácido trans-aconítico é a forma favorecida. Na cana-de-açúcar, a quantidade de ácido aconítico (livre ou como sais de cálcio e magnésio) varia amplamente. Os melaços produzidos contêm ácido aconítico na faixa de 0,9% a 5,5%. Isso é muito importante, uma vez que a aplicação deste ácido na indústria é grande. Kanitkar, Aita e Madsena (2013) isolou o ácido aconítico do melaço de cana-de-açúcar por extração líquido-líquido com acetato de etila. Observaram que a quantidade extraída variou de 34-69%, dependendo das condições, com pureza de 99,9%.

Já a massa A é alimentada na centrífugas descontínuas e lavada com água, a uma temperatura de aproximadamente 60°C, sob alta rotação. Neste processo são separados os chamados méis pobre e rico e/ou misto. Quanto maior o tempo de lavagem, maior a produção dos méis e conseqüentemente menor a produção de açúcar. As centrífugas possuem uma tela inteira que retém o açúcar e permite a passagem dos méis. O problema que pode ocorrer durante a

centrifugação é o rompimento da tela. Quando isso ocorre, cristais de sacarose são carregados juntamente com o mel rico e pobre. Quando estes méis são alimentados nos vácuos, os cristais precoces provocam o aparecimento de outros cristais que irão se desenvolver desordenadamente, causando uma granagem inconstante, com granulometrias irregulares, afetando a qualidade do produto final.

São diversas as áreas no processamento de açúcar, nas quais o comportamento reológico do fluido é um fator importante que afeta a eficiência do processamento. Estas incluem o desenho e operação de cristalizadores, o desenho de sistemas de tubulação para transferência de massas cozidas e méis e a separação dos cristais dos melaços nas centrífugas (LEONG; YEOW, 2002). Por outro lado, é importante conhecer a reologia destes fluidos para obter informações em suas propriedades físicas e contribuir para o conhecimento dos mecanismos envolvidos na transferência de movimento e calor (KAUR; KALER; AAMARPALI, 2002).

A viscosidade de melaço e massas cozidas é uma das propriedades físicas de maior importância que afeta a operação de cozedores, cristalizadores e centrífugas. O conhecimento destes fatores que influenciam os equipamentos valorizará a otimização destas operações. As variáveis que afetam a viscosidade do melaço incluem a temperatura, sólidos solúveis, a composição dos sólidos e o conteúdo de sólidos insolúveis, tais como coloides e gás. Além disso, sob certas condições, o melaço exibe propriedades pseudoplásticas e a viscosidade é dependente da taxa de deformação. A viscosidade do melaço diminui com o aumento da pureza e é afetado pela taxa entre açúcares redutores/cinzas, pela composição da cinza e a presença de dextrana. A temperatura tem um efeito na viscosidade do melaço que só perde para o conteúdo de sólidos. Outros fatores que aumentam a viscosidade são a quantidade de coloides e de gás, e a remoção destes resulta em uma significativa redução na viscosidade (ROUILLARD; KOENIG, 1980). Melaços são não-newtonianos sob certas condições com um índice de comportamento de escoamento entre 0,85 e 0,96. Este valor diminui quando o melaço é produzido de cana degradada com alto nível de dextrana.

De acordo com Mecchetti, Gómez-Lopes e Balella (2006), Broadfoot e Miller (1990) nas taxas de deformação que se trabalham na indústria açucareira para o transporte de materiais por tubulações, usualmente na faixa de $0,1$ a $20,0 \text{ s}^{-1}$, os melaços, méis e massas cozidas se comportam como fluidos pseudoplásticos.

Mecchetti, Gómez-Lopes e Balella (2011) estudaram as características reológicas de amostras de melaços de cana-de-açúcar nas temperaturas 20 , 30 , 40 e 50°C . O comportamento observado, com uma leve tixotropia em uma das amostras, corresponde em todos os casos a um fluido pseudoplástico descrito pelo modelo de Ostwald-de-Waele, a partir do qual se obtiveram os valores do índice de comportamento, n ($0,88 \leq n \leq 0,97$) e de consistência, K ($0,06 \text{ Pa s}^n \leq K \leq 0,73 \text{ Pa s}^n$). Os valores de índice de comportamento menores de 1 confirmam a pseudoplasticidade e diminuem com o aumento da temperatura. O índice de consistência aumenta com o conteúdo de sólidos e diminui com o aumento da temperatura. A viscosidade aparente, diminui com o aumento da temperatura e com a taxa de deformação. O principal fator que faz com que estes fluidos se difiram das soluções de açúcar, newtonianas, é a presença de polissacarídeos os quais induzem tanto a pseudoplasticidade como viscoelasticidade. A partir da equação de Arrhenius foi determinada a energia de ativação com valores entre $32,6$ e $49,1 \text{ KJ/mol}$.

Quintas et al. (2006) estudaram a reologia de soluções de sacarose supersaturada (70 a 85% p/p) em diferentes temperaturas (0 a 90°C) utilizando reômetro rotacional de tensão controlada com geometria cone e placa. Todas as amostras analisadas tiveram comportamento Newtoniano, o qual pode ser explicado devido ao pequeno tamanho das moléculas de sacarose presentes. Gabas et al. (2007) estudaram a viscosidade de soluções de glicose, frutose e sacarose a diferentes temperaturas (0 a 85°C) e concentrações (10 a 60%). Todas as amostras analisadas apresentaram comportamento newtoniano.

Após a centrifugação do açúcar e a produção de méis rico e pobre, o açúcar é enviado à secagem. Sabe-se que a umidade do açúcar pode causar problemas na qualidade do açúcar, uma vez que altos valores de umidade

causam problemas de proliferação microbiológicas e empedramento do açúcar depois do ensaque. Para a secagem do açúcar produzido, as usinas utilizam um sistema com dois secadores. Estes equipamentos utilizam ar, que circula no interior dos mesmos, succionado por exaustores. Os dois secadores trabalham com ar a diferentes temperaturas. O primeiro secador utiliza ar com 90 a 100°C. Já o segundo funciona com ar ambiente (aproximadamente 35°C), sendo utilizado para resfriar o açúcar até a uma temperatura adequada para ensaque.

A Tabela 3.4 mostra algumas características dos diversos tipos de açúcares produzidos em usinas, atualmente.

Tabela 3.4 - Características de diferentes tipos de açúcar

Tipo de açúcar	Pol	Cor (ICUMSA)	Umidade	Pontos pretos
Standard	99,33	660	0,15	> 50
Superior	99,53	480	0,10	30
Especial	99,73	230	0,05	20
G.C.	99,73	200	0,05	15
G.C. especial	99,83	150	0,05	10
Especial extra	99,78	150	0,05	15
Especial extra A	99,83	100	0,05	10

Fonte: GALLO, 1990.

Alguns parâmetros, conforme Gallo (1990), são de suma importância para determinação da qualidade dos açúcares. São eles a pol, a cor, a umidade e os pontos pretos, descritos abaixo.

- pol: determinada a partir de análise em um sacarímetro. É a porcentagem em peso de açúcar aparente em uma solução.
- cor: obtida através de leitura da transmitância de uma solução açucarada. Quanto maior a cor do açúcar maior o consumo de produtos utilizados na hora do refino.
- umidade: teores elevados tornam o produto sujeito a ataques microbiológicos e/ou empedramento.

- pontos pretos: entende-se por estes pontos pretos partículas de cor contrastantes com a cor de cristais. Tais partículas podem ser provenientes de ferrugem, limalha de ferro, bagacilho, fuligem, etc. Estes provocam má aparência do produto, além de problemas na filtrabilidade quando o açúcar é utilizado em solução.

3.3.2.6 Fermentação Alcoólica

Segundo Lima et al. (2002), a fermentação alcoólica é a ação de leveduras sobre açúcares fermentescíveis contidos em uma solução/suspensão. É um processo biológico no qual a energia formada por reações de oxidação pode ser utilizada para o crescimento das leveduras e a oxidação parcial anaeróbia da D-glucose utilizada para a produção do etanol e do gás carbônico (CO₂).

A produção de bioetanol não é o objetivo da levedura. Sua função é metabolizar anaerobicamente o substrato para geração de energia na forma de ATP (Adenosina Trifosfato). Esta molécula formada contém ligações de fosfato de alta energia para a posterior formação de novas células, para realização do trabalho celular e também de diversas atividades fisiológicas (excreção, absorção entre outras), mas principalmente para manutenção da vida para perpetuação da espécie. Pode-se, portanto, observar que o CO₂ e o etanol são produtos de excreção da *Saccharomyces cerevisiae* (Figura 3.10).

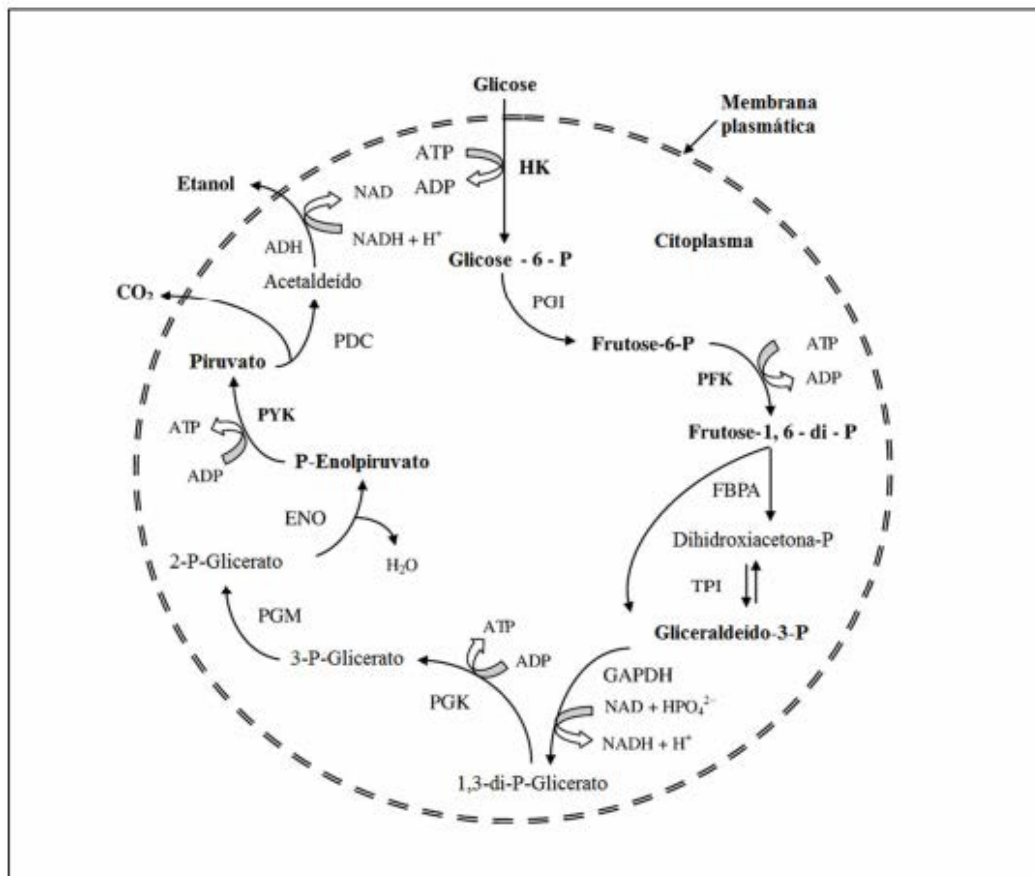


Figura 3.10 - Rota metabólica de fermentação alcoólica em *Saccharomyces cerevisiae*.

Fonte: Adaptado de Bai; Anderson; Moo-Young, 2008.

Abreviaturas: HK: hexoquinase; PGI: fosfoglicoisomerase; PFK: fosfofrutoquinase; FBPA: frutose bifosfato aldolase; TPI: triose fosfato isomerase; GAPDH: gliceraldeído-3-fosfato desidrogenase; PGK: fosfoglicerato quinase; PGM: fosfogliceromutase; ENO: enolase; PYK: piruvato quinase; PDC: piruvato descarboxilase; ADH: álcool desidrogenase.

Para que uma levedura seja utilizada em um processo de fermentação alcoólica, a mesma deve possuir elevados rendimento e produtividade. Devido à importância econômica de processos biotecnológicos envolvendo a *Saccharomyces cerevisiae*, tal organismo pode ser considerado o eucariótico mais estudado e cujo metabolismo é o mais conhecido (AQUARONE et al., 2001, v. 3).

Os fatores que consagram esse microrganismo como o mais indicado para esse fim resultam do fato desse fungo reunir os atributos desejados para a condução de um processo de produção de álcool, tais como: capacidade de rapidamente transformar açúcares em etanol, alta tolerância ao produto formado, à

pressão osmótica e às variações de temperatura e atividade celular em ambiente ácido.

Na produção de etanol em industriais, Segundo Ensinas (2008), o processo fermentativo inicia-se com o preparo do mosto líquido açucarado susceptível de sofrer fermentação. O mosto pode ser obtido a partir de diluição do xarope ou dos méis com a água, ou ainda, a partir do caldo misto. Para tanto, é necessário condicioná-lo às exigências do fermento, com uma concentração na faixa de 14 a 26°Brix. Um sistema de resfriamento das dornas de fermentação mantém o processo a uma temperatura inferior a 34°C para que sejam atingidos maiores rendimentos de fermentação, pois temperaturas altas inibem a ação das leveduras, reduzindo a produção de etanol. A água é utilizada para o resfriamento do vinho que ocorre em trocadores de calor externos às dornas, sendo esta resfriada em torres de resfriamento.

Segundo Amorim, Basso e Alves (1996), as destilarias brasileiras têm como prática iniciar os processos fermentescíveis com uma determinada levedura, seja pela tradição de seu uso, como a *Saccharomyces cerevisiae*, pela facilidade de obtenção em grandes quantidades, como as leveduras de panificação, ou ainda, pelo fato da mesma ter sido obtida através de melhoramento genético para se melhor adequar às necessidades do processo industrial. A *Saccharomyces cerevisiae* possui larga escala de utilização, sendo empregada na produção de pães, bebidas alcoólicas, etanol, etc. Sua biomassa pode ser recuperada como subproduto de fermentação e transformada em levedura seca, utilizada como matéria-prima para a fabricação de ração animal ou suplemento vitamínico para o homem.

Algumas linhagens de *S. cerevisiae* isoladas de processos de fermentação alcoólica são largamente utilizadas como inóculo para início das safras brasileiras. Essas foram nomeadas com as iniciais das unidades de origem, tendo disponíveis BG-1 (Usina Barra Grande), CR1 (Usina Cresciunal), SA-1 (Usina Santa Adélia), CAT-1 (Usina Catanduva), PE-2 (Usina da Pedra), entre outras. Embora a utilização de leveduras selecionadas seja uma alternativa viável

para o início da safra, fazer uso de leveduras provenientes do próprio processo é a expectativa para o futuro das usinas brasileiras.

No início da safra é feito o preparo do fermento, em condições de assepsia, que será utilizado ao longo da mesma. É realizada a diluição do fermento com água para hidratação e posterior propagação com mosto (mel e água) com baixos valores de brix, para que a levedura se adapte ao meio de fermentação.

A fermentação ocorre em tanques (dornas) de fermentação, onde o mosto é misturado com pé-de-cuba na proporção de 2:1, respectivamente. Após um período de 4 a 12 horas, a fermentação termina gerando um produto final de teor alcoólico entre 7 e 10%, denominado vinho fermentado (ASTOLFI FILHO, 2011).

As propriedades reológicas afetam a performance de transferência de massa e calor e a hidrodinâmica de biorreatores bem como a cinética de crescimento celular e a fermentação, tornando-se pré-requisito para o projeto e otimização de processo.

Malinowski, Lafforgue e Goma (1987) determinaram o comportamento reológico de culturas de *Saccharomyces cerevisiae* 70-13 em um processo de fermentação contínua feito em fermentador de capacidade de 2 L (S.G.I. Setric, Toulouse, France) com unidade de microfiltração por membrana para reciclo da biomassa a 30°C e o pH foi mantido automaticamente a 3,8. As medidas reológicas sugeriram que o Modelo de Ostwald-de-Waele (Lei da Potência) é aplicável. Também pelo gráfico de Tensão de Cisalhamento e Taxa de Deformação observou-se que os valores de n diminuíram com o aumento da concentração celular, e indicou um comportamento não newtoniano pseudoplástico para as concentrações acima de 75g/L. O índice de consistência (k) aumentou sistematicamente com o aumento da concentração. A viscosidade aparente também aumentou com o aumento da concentração celular.

Gabas, Menezes e Telis-Romero (2012) determinaram o comportamento reológico, em taxas de deformação de 0 a 150s⁻¹ com reômetro de âncora, de dez fluidos modelos que imitam a composição de um caldo de

fermentação. Estes fluidos modelos foram compostos de sacarose, etanol, células de leveduras e água. Para todos os fluidos analisados observou-se comportamento Newtoniano e o aumento da viscosidade com o aumento da concentração de células de leveduras.

No Brasil, a sangria do creme de levedura, é prática comum realizada nas indústrias de produção de etanol, e consiste em retirar parte do leite centrifugado do processo de fabricação alcoólica e destiná-lo à secagem. A fração em excesso, que consiste no resíduo do processo, é submetida ao aquecimento em um recipiente com serpentina dentro da qual escoava vapor de água, de modo a desativar-lhe a atividade enzimática caracterizando-se, assim a levedura termolisada.

Na prática operacional indicam-se sangrias de valores entre 20 a 30 Kg/m³ de etanol produzido, mas até entre 20 a 80 Kg/m³ não acarretam prejuízos no rendimento fermentativo (YAMADA; 2002). Cada litro de etanol produzido deixa como resíduo 30g de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*), em base seca, após o processo fermentativo. Segundo dados obtidos da Unica (2014), anualmente, o processo de fermentação alcoólica pode gerar 753 toneladas de levedura e quando não desprezada, a levedura é vendida *in natura* para ração animal.

Para se fazer melhor uso destas leveduras e diminuir a poluição ambiental gerada pelas indústrias sucroalcooleiras nacionais, já têm vários estudos referentes ao aproveitamento dos componentes de levedura como fonte de alimentos para o consumo humano (YAMADA; 2002).

Embora a propriedade reológica de suspensões de leveduras tenha sido estudada como pasta, a literatura disponível é limitada, e resultados experimentais são inconsistentes. Por exemplo, Mancini e Moresi (2000) relataram que suspensões de levedura nas concentrações de 25-200g/l de biomassa tiveram comportamento de fluidos Newtonianos, enquanto Malinowski, Lafforgue e Goma (1987) relataram comportamento de fluido não newtoniano para suspensões de leveduras em diferentes concentrações.

Yu et al. (2010) utilizaram o monitoramento on-line e a técnica de caracterização de flocos de leveduras por laser FBRM (*Focused Beam Reflectance Measurement*) para medição das propriedades reológicas de suspensões de leveduras floculantes. Foi concluído que essas suspensões apresentam comportamento de fluido não newtoniano devido à morfologia dos flocos de leveduras. Apenas em baixas concentrações de biomassa, logo após a inoculação da levedura, observou-se um comportamento de fluido newtoniano. Com o aumento da concentração dos flocos de leveduras observou-se comportamento de fluido pseudoplástico.

Burjaili (1996) efetuou diversos estudos reológicos da pasta de levedura com umidade de 73,75%. Utilizou um viscosímetro rotacional (LEWIS, 1993), marca Brookfield, modelo DV-III, corpo giratório tipo placa cone CP52. Os testes foram conduzidos nas temperaturas de 26,1, 29,3 e 45° C. Em todas as temperaturas nota-se um comportamento pseudoplástico até a taxa de deformação de 120s⁻¹. Além disso, a pasta comporta-se como fluido newtoniano com viscosidade de 200cPa. À temperatura de 45°C, porém, verifica-se uma tendência ao comportamento dilatante.

Segundo Lima, Basso e Amorim (2001), o desempenho do processo fermentativo é afetado pelo tipo de levedura que o executa, dependendo de várias circunstâncias, entre as quais o substrato ou matéria-prima utilizada, o teor alcoólico desejado no produto final, a duração da fermentação, as propriedades do produto, entre outros. Assim a escolha do agente fermentador correto fornece alta eficiência na produção de etanol, baixa produção de glicerol e alta tolerância a diversos fatores estressantes. Geralmente observa-se durante a fermentação, por técnicas de cariotipagem, que as linhagens que dão início ao processo são substituídas por leveduras comuns à região da destilaria, comumente denominadas de leveduras selvagens. É importante ressaltar que as leveduras selvagens podem dominar o processo ao longo da safra melhorando a eficiência na produção de etanol ou acarretando problemas na fermentação, como baixo rendimento, formação excessiva de espumas e floculação do fermento.

Na fermentação alcoólica, o crescimento celular está intimamente relacionado com a formação do produto, que é o álcool. Desta forma, tanto o crescimento da levedura como a formação do álcool são influenciados pelas condições que o meio oferece. Então para suprir as exigências das leveduras, alguns macronutrientes e/ou micronutrientes são adicionados ao mosto, a fim de complementar as deficiências do meio, quanto a certos elementos indispensáveis às leveduras para a máxima transformação dos açúcares.

Há várias maneiras de se conduzir a fermentação a nível industrial. O reator biológico pode ser operado de forma descontínua, semicontínua, descontínua alimentada (ou batelada alimentada) ou contínua, todos podendo trabalhar com ou sem recirculação do fermento. Atualmente no Brasil, a maior parte da produção industrial de etanol em grande escala, ocorre em processos fermentativos em batelada e contínuos, sendo que a denominação batelada na prática industrial se refere à batelada alimentada (PACHECO, 2010).

3.3.2.7 Fatores que afetam a fermentação alcoólica

Diversos fatores físicos (temperatura, pressão osmótica), químicos (pH, oxigenação, nutrientes minerais e orgânicos, inibidores) e microbiológicos (espécie, linhagem, concentração da levedura e contaminação bacteriana) afetam o rendimento da fermentação, ou seja, a eficiência da conversão de açúcar em etanol (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001).

3.3.2.7.1 Matéria-prima

O caldo da cana, que apresenta rendimento perto de 80 litros de etanol por tonelada de cana-de-açúcar é, até o presente momento a única matéria-prima utilizada em escala industrial para a produção do etanol no Brasil. Nos dias de hoje, a fermentação exclusivamente desta matéria-prima não é uma prática observada nas unidades industriais. Quando da implantação do Proálcool muitas unidades fermentavam apenas o caldo. Entretanto, atualmente, nenhuma dessas

unidades fermenta exclusivamente o caldo de cana natural; essas denominadas destilarias autônomas, migraram para usinas produtoras de açúcar. Agora, o que elas fermentam não se restringe ao caldo da cana-de-açúcar, mas sim o que obtêm como subproduto da cristalização da sacarose do caldo, isto é o melaço. Embora o substrato melaço seja em tese ideal para a produção de etanol, existem alguns problemas de fermentação associados ao melaço utilizado (ANDRIETTA; STECKELBERG; ANDRIETTA, 2006).

Trata-se do produto ideal para a fermentação, uma vez que, além de conter em média 90% de Brix sendo 60% de açúcares redutores, possui outros elementos necessários para que a fermentação ocorra sem a adição de nutrientes (ANDRIETTA; STECKELBERG; ANDRIETTA, 2006).

Embora seja atribuído o nome de mel final ou melaço para o produto obtido a partir da cristalização da sacarose contida no caldo de cana-de-açúcar, as particularidades atribuídas a cada processo não permitem uma generalização em relação à composição dessa matéria-prima. Entretanto o que se conhece é que existem inúmeros compostos comuns, os quais são encontrados em maior ou menor quantidade (PAYNE, 1989).

Neste mel estão presentes açúcares fermentescíveis e não fermentescíveis, cinzas, sais, compostos coloridos e outros. Dentre os compostos coloridos, os compostos fenólicos são responsáveis por 60 a 75% da cor, segundo Smith (1976) e Clarke et al. (1985). Estes compostos estão presentes nas plantas da cana-de-açúcar e são carregados pelo caldo e acabam se acumulando nos méis que posteriormente serão fermentados, ocasionando inibição da levedura.

Tosetto (2002) concluiu, após fermentações em escala de laboratório com meios de cultivo com diferentes composições de mel (acidez sulfúrica de (4,98 a 11,76)g/L, brix (72 a 88,2), ART (439,5 a 725,2)g/L e pureza de (46,6 e 65,16)g/L), que não é apenas o nível de esgotamento do mel que determina a qualidade da fermentação, mas também a presença de compostos fenólicos no meio.

Durante o cozimento, pode ocorrer também a degradação térmica da sacarose, formando compostos indesejáveis a fermentação alcoólica,

tais como ácidos orgânicos (por exemplo, ácido lático, fórmico e acético) e hidroximetilfurfural (HMF). Estes compostos, por apresentarem ação antimicrobiana, podem afetar o desempenho das leveduras, podendo ser uma das causas da baixa qualidade fermentativa de alguns méis.

Assim, de forma geral, o emprego de mel se traduz em inibição da fermentação, teores de etanol no vinho final menor, aumento da carga de sólidos em suspensão na fermentação e floculação do fermento. Na Tabela 3.5 é demonstrado como a recuperação de açúcar aumenta a acidez do mel final. Uma melhora da qualidade do mel para fermentação pode ser obtida por processos de clarificação.

Tabela 3.5 - Relação da recuperação da fábrica de açúcar com acidez do mel final

Recuperação Fábrica	0,75	0,76	0,77	0,79	0,80	0,81
Acidez	3,00	3,50	4,00	4,50	5,00	5,50

Fonte: Elanco, arquivos técnicos 2004.

3.3.2.7.2 pH

Segundo Amorim, Basso e Alves (1996) o pH é um fator de grande importância tanto no controle da contaminação bacteriana quanto no efeito sobre o crescimento da levedura, taxa de fermentação e formação de subprodutos.

As fermentações se desenvolvem numa ampla faixa de valores de pH, sendo adequada entre 4 e 5. Os valores de pH dos mostos industriais geralmente se encontram na faixa de 4,5 a 5,5, com boa capacidade tamponante, especialmente os preparados com melaço. Fermentações conduzidas em meios mais ácidos resultam em maiores rendimentos de etanol, pelo fato de restringir o crescimento do fermento, com a consequente redução da produção de glicerol, ao mesmo tempo em que reduz a contaminação bacteriana. Entretanto, fermentações alcoólicas utilizando melaço desenvolvem-se bem em níveis mais elevados de pH (5,8 a 5,9). Os caldos de cana fermentam sem correção de acidez, em pH natural que varia de 5,2 a 6,8 (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001).

3.3.2.7.3 Temperatura

A temperatura afeta diretamente a ecologia microbiana e as reações bioquímicas da levedura, exercendo assim um efeito em todos os aspectos do crescimento, viabilidade, metabolismo e fermentação da levedura.

As leveduras *Saccharomyces cerevisiae* são mesófilas. Assim, as temperaturas ótimas para produção industrial do etanol situam-se na faixa de 26 a 35°C, mas não raramente, a temperatura nas destilarias alcança 38° C, dependendo das condições climáticas da região. À medida que a temperatura aumenta, eleva-se a velocidade da fermentação, mas favorece a contaminação bacteriana, ao mesmo tempo em que a levedura fica mais sensível à toxidez do etanol, levando a formação de metabólitos secundários como o glicerol. Por outro lado, temperaturas elevadas permitem maior perda de álcool por evaporação em dornas abertas. Tais aspectos justificam o controle da temperatura no processo industrial (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001).

3.3.2.7.4 Etanol

O etanol inibe o crescimento e viabilidade das leveduras através de sua atuação negativa sobre os diferentes sistemas de transporte, sobre a sinalização celular da glicose e a atividade de enzimas importantes da via glicolítica, alterando a polaridade da membrana celular, causando interrupção do crescimento em altas concentrações e aumentando a fluidez da membrana.

De acordo com Souza (2009), leveduras de destilarias mostraram inibição de suas atividades fermentativas em batelada simples a 30°C quando a concentração de álcool no meio foi superior a 8%. Acima dessa graduação alcoólica, a fermentação ocorre de forma gradativamente reduzida.

Segundo Atarassi (2005), o etanol tem efeito inibitório na taxa de crescimento celular a concentrações acima de 0,15 g/L. Além do produto (etanol), a levedura também sofre inibição pelo substrato, que ocorre em concentrações maiores que 15 g/L.

3.3.2.7.5 Substrato

As linhagens de leveduras normalmente utilizadas nos processos industriais apresentam uma osmotolerância limitada. Por essa razão, fermentações alcoólicas são conduzidas em concentrações de açúcar usualmente $\leq 20\%$ (m/v). Concentrações elevadas de açúcar resultam em perdas da atividade de transporte de açúcar, produzindo menos etanol (SALMON; MURICO, 1994).

O estresse induzido pelo aumento da osmolaridade externa leva à redução em crescimento e perda da viabilidade das células das leveduras, ocorrendo perdas em volume das células que se contraem por diferenças na pressão osmótica interna e externa (SOUZA, 2009).

3.3.2.7.6 Viabilidade

A viabilidade celular é sem dúvida um aspecto importante no controle da fermentação alcoólica. Quanto maior esse número melhor será o desempenho do processo. Como o ambiente das dornas de fermentação não é propriamente ideal para a manutenção da viabilidade celular, um controle minucioso deve ser feito pelas unidades produtoras de etanol.

O crescimento celular não é inibido em concentrações de álcool inferiores a 26 g/L, e é inibido totalmente quando sua concentração atinge 68,5 g/L no meio da fermentação (SOUZA, 2009). O álcool retarda o crescimento da levedura, reduz viabilidade e habilidade fermentativa (FERREIRA, 2002).

3.3.2.7.7 Parâmetros de controle do processo fermentativo

É comum a utilização de diversos parâmetros para controle dos processos fermentativos. Estes são a pureza, eficiência, conversão do substrato em etanol, concentração celular produzida, açúcares consumidos, fator de conversão de substrato em biomassa e produtividade do etanol, de acordo com as equações de 3.9 a 3.12.

- Cálculo da Pureza baseado em açúcares redutores totais:

$$Pureza = \frac{ART}{Brix} \times 100 \quad \text{Equação 3.8}$$

Onde: ART=açúcares redutores totais (%), Brix = porcentagem de sólidos solúveis totais (%).

- Cálculo do Fator de Conversão de Substrato em Etanol:

$$Y_{P/S} = \left(\frac{P_F - P_O}{S_T - S_R} \right) \quad \text{Equação 3.9}$$

onde: Pf = produto final (%), P₀ = produto inicial (%), S_T = substrato total (%) e S_r = substrato residual (%).

- Cálculo da Eficiência da fermentação (η_p (%)), com base no rendimento teórico proveniente da equação de Gay-Lussac:

$$\eta_{P(\%)} = \left(\frac{Y_{P/S}}{0,511} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 3.10}$$

onde: Y_{P/S}= Fator de Conversão de Substrato em Etanol

Cálculo da Produtividade do Etanol:

$$PR = \frac{P}{t} \quad \text{Equação 3.11}$$

onde: PR = produtividade de etanol (g.L⁻¹.h⁻¹), P = produção de etanol total, t = tempo de fermentação (h).

3.3.2.8 Destilação

O vinho que vem da fermentação possui, em sua composição, (7 a 10)° GL (% em volume) de etanol, além de outros componentes de natureza líquida, sólida e gasosa. Dentro dos líquidos, além do etanol, encontra-se a água com teores de 89% a 93%, glicerol, álcoois homólogos superiores, furfural, aldeído acético, ácidos succínico, acético e etc., em quantidades bem menores. Já os sólidos são representados por bagacilhos, leveduras e bactérias, açúcares não-fermentescíveis, sais minerais, matérias albuminóides e outros, e os gasosos, principalmente pelo CO₂ e SO₂.

O processo de destilação tem início com o bombeamento contínuo do vinho centrifugado frio através de vários trocadores de calor, onde este é gradativamente aquecido, ao mesmo tempo em que resfria os produtos acabados que deixam o destilador. Este conjunto de trocadores de calor é conhecido como bateria de pré-aquecimento. Logo, este sistema permite uma economia operacional bastante elevada, pois aquece o vinho com frações de etanol que se deseja resfriar, economizando, assim, tempo, espaço e energia, como apresentada na Figura 3.12 (ABADIE, 2002).

O etanol presente neste vinho é recuperado por destilação, que é uma operação unitária de separação que se baseia nas diferenças de volatilidade dos componentes de uma mistura líquida a serem separados. Ao se aquecer um componente líquido até a ebulição, as bolhas de vapor produzidas serão mais ricas nos componentes mais voláteis e, portanto, o líquido remanescente apresentará composição diferente da mistura original.

Uma coluna de destilação é um equipamento cilíndrico que conta com dispositivos internos para promover o contato líquido-vapor e esses dispositivos de contato podem ser uma série de pratos ou bandejas perfuradas, valvuladas ou com borbulhadores. Se a coluna possui pratos acima e abaixo do ponto de alimentação (coluna fracionada), existe a possibilidade de ambos os produtos, de topo e de fundo, serem ricos sendo o primeiro em componentes mais voláteis e o último nos menos voláteis.

O vapor que sai do prato superior é condensado e parcialmente retornado para o prato de topo, como refluxo, a fim de garantir uma corrente líquida nos pratos localizados acima da alimentação. A fase vapor é gerada a partir do uso de um refeedor (A) na base da coluna. Este, em ascensão, troca calor e massa com o líquido descendente (vinho centrifugado), de modo a se enriquecer no componente mais volátil (etanol) enquanto que o líquido vai se esgotando, isto é, se tornando mais rico nos componentes menos voláteis. Na situação ideal, as fases líquidas e vapor, que saem de um estágio, estariam em equilíbrio. Entretanto, na prática, isto não se verifica, e o desvio do equilíbrio entre as fases está ligado à eficiência dos dispositivos de contato (IPT, 1990).

Diante dos diversos tipos de destilação utilizados, a indústria sucroalcooleira utiliza a destilação fracionada, pois se busca um produto com elevado grau de pureza. A destilação fracionada é uma evolução da destilação integral ou por bateladas, pois utiliza múltiplos estágios de condensação e vaporização, ou seja, destila integralmente várias vezes e quanto maior o número de estágios empregados, maior será o grau de pureza dos produtos.

Segundo Ensinas (2008), na primeira coluna de destilação onde se obtém a flegma (classificada como álcool sem pureza adequada, ou seja, na faixa de 50° INPM), é gerada uma grande quantidade de vinhaça como efluente (11L para cada litro de etanol produzido). A flegma produzida é direcionada à coluna de retificação onde será concentrada e purificada, gerando o etanol hidratado que possui grau alcoólico aproximado de 93,7° INPM. A flegmaça, efluente proveniente da coluna de retificação, é misturada à vinhaça e destinada à agricultura.

Também o óleo fúsel produzido nesta etapa pode ser vendido para indústrias farmacêuticas. O álcool hidratado deixa a coluna de retificação podendo ser alimentado em outra coluna para produção de etanol anidro ou ser enviado aos tanques de armazenamento. É importante salientar que desde a dorna volante até a obtenção do etanol, há a variação de temperatura de 30°C até 90°C, aproximadamente.

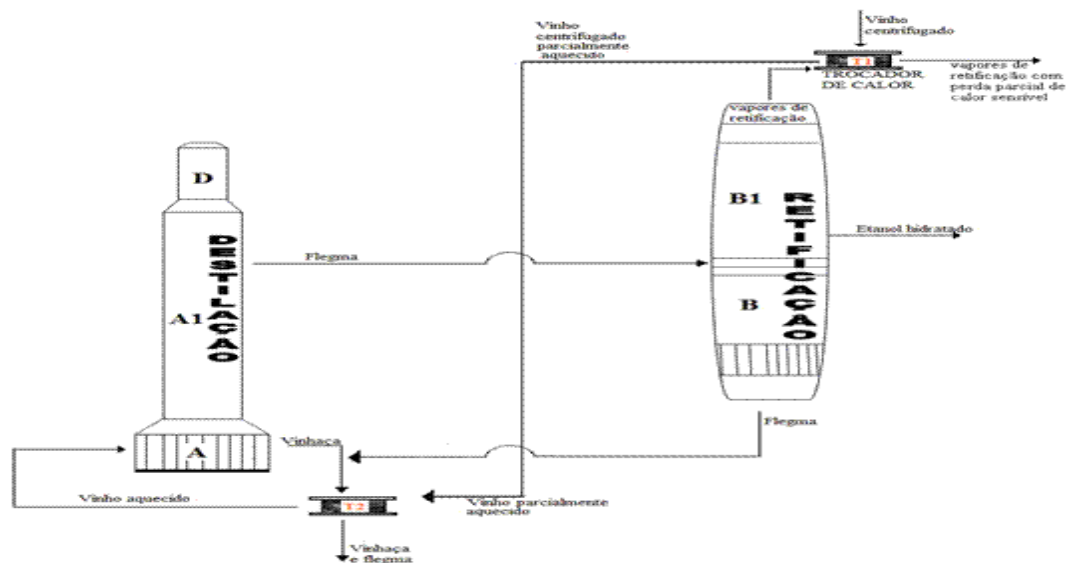


Figura 3.11 - Esquema do processo de aquecimento do vinho centrifugado.
Fonte: Abbadie, 2002.

3.3 Referências

ABADIE, E. **Processos de Refino**. Petrobras. Curitiba. 2002. Disponível em: <http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/petrobras/processos_de_refino.pdf>. Acesso em: 13 dez. 2014.

ADORNO, R. A. C. **Reologia de sucos de frutas tropicais: Manga, maracujá, mamão e goiaba**. 1997. 178f. Dissertação (Mestrado Engenharia e Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas - Unicamp. Campinas. 1997.

ALVARADO, J. D.; AGUILERA, J. M. **Métodos para medir Propriedades Físicas em Indústrias de Alimentos**. Zaragoza: Acribia, 2001.

ALVAREZ, F. J.; CARDENTY. Practical aspects of the control of dextran at Atlantic Sugar Association. **Int. Journal Sugar**, v.90, n.1078, p. 182-184, 1988.

AMORIM, H. V.; BASSO, L. C.; ALVES, D. M. G. **Processo de produção de álcool - Controle e monitoramento**. Piracicaba: Fermentec/Fealq/Esalq-USP, 1996.

ANDRIETTA, M. G. S.; STECKELBERG, C.; ANDRIETTA, S. R., Bioetanol - Brasil 30 anos na vanguarda. **Multi-Ciência: Revista Interdisciplinar dos Centros e Núcleos da UNICAMP**, n.7, p. 1-16, out. 2006.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Consulta Pública nº 9**, de 19 de março de 2009. Disponível em: <<http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B25181-1-0%5D.PDF>>. Acesso em: 14 nov. 2014.

AQUARONE, E. et al. **Biotecnologia Industrial: Processos Fermentativos e enzimáticos**. São Paulo: Edgard Blucher, 2001. v. 3.

AQUINO, D. S. **Produção de dextranas por novas linhagens de bactérias isoladas da cana-de-açúcar**. 2006. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2006.

ARAÚJO, B. M. M. **Influência de Impurezas na cinética de cristalização de sacarose avaliada através da reologia de solução de sacarose**. 2003. Dissertação (Mestrado Engenharia e Ciência de Alimentos). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. São José do Rio Preto. 2003.

ASTOLFI FILHO, Z. **Propriedades reológicas e termofísicas de caldos de cana utilizados no processo de obtenção de biotanol**. 2011. 143 f. Tese (Doutorado-Engenharia e Ciências de Alimentos). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. São José do Rio Preto. 2011.

ATARASSI, M. M. **Modelagem, simulação e controle de um evaporador flash acoplado a uma unidade de fermentação alcoólica contínua**. 2005. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas - Unicamp. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas. 2005.

BAI, F. W.; ANDERSON, W. A.; MOO-YOUNG, M. Ethanol fermentation technologies from sugar and starch feedstocks. **Biotechnol Adv**, v.26, n.1, p. 89-105. 2008.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transporte phenomena**. New York: John Willey & Sons Inc, 1960.

BORWANKAR, R. P. Food Texture and Rheology: A Tutorial Review. **Journal of Food Engineering**, v.16, p.1-16, 1992.

BOYES, P. N. Quantitative determination of some non-sugars and partial removal of the starch in particular-starch. **South African Sugar Technology Association**, v.32, p. 37-43, 1958.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Cana-de-açúcar**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>>. Acesso em: 15 dez. 2014.

BROADFOOT, R.; MILLER, K. F. Rheological studies of massecuites and molasses, **Int. Sugar, JNL**, v.92, n.1098, p. 107-116. 1990.

BURJAILI, M. M.; **Desenvolvimento de um secador rotatório com recheio de inertes** 1996. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas - Unicamp. Campinas. 1996.

CABRAL, R. A. F. **Influência da temperatura e fração de água nos parâmetros reológicos do extrato de café**. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. São José do Rio Preto. 2000.

CANCELA, M. A.; ÁLVAREZ, E.; MACEIRAS, R. Effects of temperature and concentration on carboxymethylcellulose with sucrose rheology. **Journal of Food Engineering**, v.71, p. 419-424, 2005.

CASSON, N. A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type. In: CASSON, N. **Rheology of Disperse Systems**. New York: Pergamon Press, 1959. p. 82-104.

CHENLO, F.; MOREIRA, R.; SILVA, C. Rheological properties of aqueous dispersions of tragacanth and guar gums at different concentrations. **Journal of Texture Studies**, v.41, n.3, p. 396-415, 2010.

CLARKE, M. A. et al. **Color components in sugar refinery process**. In: Sugar Industry Technologist Annual Meeting, 44. Saint John, Proceedings. Martinez, 1985, p. 53-88.

CLARKE, M. A. Sugar Cane processing raw and Refined Sugar Manufacture. **Chemistry and Processing of Sugar beet and Sugar cane**. p. 162-175, 1988.

CONSECANA-SP - Conselho dos Produtores de Cana-de-Açúcar, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo. **Manual de Instruções**. 5. ed. Piracicaba: Consecana, 2006.

COPERSUCAR. **Fundamentos dos processos de fabricação de açúcar e álcool**. Caderno Copersucar, n.20, 1988.

ELANCO. **Arquivos Técnicos ELANCO** - Safras 1996-1997 até 2003-2004.

ENSINAS, A. V. **Integração térmica e otimização termoeconômica aplicadas ao processo de produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar**. 2008. 207p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas - Unicamp. Campinas. 2008.

FERREIRA JUNIOR, A. C. G. et al. Otimização de produção do caldo clarificado em uma usina de produção de etanol. **Scientia Plena**, São Cristóvão, v.9, n.3, p. 1-10, 2013.

FERREIRA, L. V. **Estudo da fermentação alcoólica em frascos agitados, para caracterização da cinética como parâmetro metodológico essencial**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas - Unicamp. Campinas. 2002.

FRANÇOSO, I. L. T. **Efeito da enzima α -amilase na etapa de clarificação do caldo de cana-de-açúcar**. 2013. 107f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba, 2013.

GABAS, A. L. et al. Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. **Journal of Food Engineering**, v.82, p. 246-252, 2007.

GABAS, A. L.; MENEZES, R. S.; TELIS-ROMERO, J. **Reologia na indústria de biocombustíveis**. Lavras: INDI, 2012.

GALLO, C. R. **Determinação da microbiota bacteriana de mosto e de dornas de fermentação alcoólica**. Campinas: Unicamp, 1990.

GOODSHALL, M. A. et al. Starch, polysaccharide and proanthocyanidin in Louisiana sugarcane varieties. **International Sugar Journal**, v.98, p. 144-148, 1994.

GRIGELMO-MIGUEL, N.; BARZ-RIBAS, A.; MARTÍN-BELLOSO, O. Rheology of peach dietary fibre suspensions. **Journal of Food Engineering**, v.39, n.1, p.91-99, 1999.

GUAN, Y et al. Preparation of antioxidants from sugarcane molasses. **Food Chemistry**, n.152, p. 552–557, 2014.

HASSAN, B. H.; HOBANI, A. I. Flow properties of Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) extract. **Journal of Food Engineering**, n.35, p. 459-470, 1998.

HOBANI, A. I. Rheological requenc of date-water of concentrates. **Journal of Food Engineering**, v.36; p.349-357, 1998.

HOOVER, R. Composition, molecular structure and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carvohydrate Polymers**, v.45, n.3, p. 253-267, 2001.

HOSSEINI-PARVAR, S. H. et al. **Steady shear flow behavior of gum solutions extracted from *Ocimum basilicum* L.** Seeds mixed with Locust bean gum and Guar gum. New Zealand: FSDH, 2012.

HOWARD, J. P. **Operações unitárias na produção de açúcar de cana.** São Paulo. STAB, 1989.

HUGOT, E. **Manual da engenharia açucareira.** São Paulo: Mestre Jou, 1977, v. 1, 544p.

ICIDCA/GEPLACEA/PNUD. **Manual de los derivados de La caña de azúcar.** 2. ed. México: Geplacea, 1990. 447p.

IMRIE, F. K.; TILBURY, R. H. Polysaccharides in sugar cane and its products. **Sugar Technology Reviews**, v.1, p. 291-361. 1972.

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas. **Conservação de energia na indústria do açúcar e do álcool**: manual de recomendações. São Paulo: IPT, 1990.

JEANES, A. Dextran. **John Wiley & Sons Inc.**, v.4, p. 805-824, 1966.

JOHNSON, T. P. Experience with starch and dextran in a refinery. In: American Society of Sugarcane Technologists, 1989, New Orleans. **Proceedings...** New Orleans: Midland Research Publication, 1989, p. 7-11.

KANITKAR, A.; AITA, G.; MADSENA, L. The recovery of polymerization grade aconitic acid from sugarcane molasses. **J Chem Technol Biotechnol**, n.88, p. 2188–2192, 2013.

KARTHIKEYAN, R. S.; SWAMINATHAN, T.; VARADARAJAN, A. Dextran. **John Wiley & Sons Inc.** p. 803-1021, 1999.

KAUR, S.; KALER, R. S. S.; AAMARPALI, A. Effect of starch on the rheology of molasses. **Journal of Food Engineering**, n.55, p. 319-322. 2002.

KUMAR, R. et al. Rheological behavior of Indian cane molasses. **International Sugar Journal**, n.96, p. 124-127. 1994.

LAJOLO, F. M.; MENEZES, E. W. **Carboidratos em alimentos regionales Iberoamericanos**. São Paulo: USP, 2006.

LEONG, Y.; YEOW, Y. L. Processing the Couette viscometry data of molasses by Tikhonov regularization. **International Sugar Journal**, v.104, n.1246, p. 463-467. 2002.

LEWIS, M. J. **Propiedades Físicas de los alimentos y de los sistemas de procesado**. Zaragoza: Acribia, 1993.

LIMA, J. A. et al. Silagem de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) enriquecida com uréia ou farelo de soja. **Reunião da Sociedade Brasileira de Zootecnia**, Recife, n.39, 2002.

LIMA, U. A.; BASSO, L. C.; AMORIM, H. V. Produção de etanol. In: LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHIMIDELL, W. (Ed.) **Biotechnologia Industrial**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. p. 11-20.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e escoamento de fluidos** - ênfase na indústria de petróleo. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

MALINNOWSKI, J.; LAFFORGUE, C.; GOMA, G. Rheological behavior of high density continuous cultures of *saccharomyces cerevisiae*. **Journal of Fermentation and Technology**, v.65, n.3, p. 319-323, 1987.

MALISKA, A. M. **Efeito da concentração, massa molar e temperatura nas propriedades reológicas de soluções de dextranas**. Dissertação (Mestrado em Ciências Físicas e Matemáticas). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Florianópolis. 1988.

MANCINI, M.; MORESI, M., Rheological behaviour of baker's yeast suspensions. **Journal of Food Engineering**, n.44, p. 225-231, 2000.

MANFRIM, L. A. Tratamento do caldo: Indispensável para uma boa produção. **Revista Opiniões**, Ribeirão Preto, p. 28-31, jan./mar., 2011.

MARCOTTE, M.; TAHERIAN-HOSHAHLI, A. R.; RAMASWAMY, H. S. Rheological properties of selected hydrocolloids as function of concentration and temperature. **Food Research International**, v.34, n.8, p. 695-703, 2001.

MARQUES, F. O alvo é o bagaço. **Revista FAPESP**, n. 163, p. 17-20, set. 2009.

MARTIM, L. F. The complex organic nonsugars of high molecular weight. In: HONING, P. ed. **Principles of sugar technology**. Amsterdam, Elsevier, v.1, p. 178-195, 1959.

MEADE, G. P.; CHEN, J. C. P. **Cane Sugar Handbook**. 10th ed. John Wiley and Sons, v. 22, p. 136-137, 1977.

MECHETTI, M.; GÓMEZ-LOPES, A.; BALELLA, A. Propiedades reológicas de melados: efectos de la temperatura, velocidad de deformación y composición. **91 Reunión Nacional de Física**, Asociación Física Argentina, Merlo, San Luis, Argentina. 2006.

MIZRAHI, S.; BERK, Z. Flow Behaviour of Concentrated Orange Juice: Mathematical Treatment. **Journal of Texture Studies**, v.3, n.1, p. 69-79, 1972.

NAESSENS, M. et al. Leuconostoc dextransucrase and dextran: production, properties and applications. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.80, n.8, p. 845-860, 2005.

NAKAHODO, T. **Balço hídrico e poluição ambiental**. Cooperativa de produtores de cana, açúcar e álcool do Estado de São Paulo Ltda - Copersucar, 1985.

NURUL, I.; AZEMI, B.M.N.; MANAN, D.M.A. Rheological _freqüenc of sago (Metroxilon sago) starch paste. **Food Chemistry**, v.64, p.501-505, 1998.

OLIVA NETO, P. **Influência da contaminação por bactérias lácticas na fermentação alcoólica por batelada alimentada**. Campinas: Unicamp, 1990.

OLIVEIRA, A. S. et al. Fatores que interferem na produção de dextrana por microrganismos contaminantes da cana-de-açúcar. **Semina Ciências e Tecnológica**, Londrina, v.23, n.1, p. 99-104, 2002.

PACHECO, T. F. **Fermentação alcoólica com leveduras de características floculantes em reator tipo torre com escoamento ascendentes**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2010.

PAOLIELLO, J. M. M. **Aspectos ambientais e potencial energético no Aproveitamento de resíduos da indústria sucroalcooleira**. 2006. 180 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Bauru. 2006.

PAYNE, J. H. **Operações unitárias na produção de açúcar de cana**. Tradução Florenal Zarpelon. São Paulo: Nobel, 1989.

PEREIRA, L. T. C. et al. Sugarcane bagasse enzymatic hydrolysis: rheological data as criteria for impeller selection. **J Ind Microbiol Biotechnol**, v.38, p. 901–907, 2011.

PETERSEN, J. Recepção, alimentação e preparo da cana. **Revista Opiniões**, Ribeirão Preto, p. 12-15, jan./mar., 2011.

QUEIROZ, A. J. M. **Estudo do comportamento reológico dos sucos de abacaxi e manga**. 1998. 170f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas - Unicamp. Campinas. 1998.

QUINTAS, M. et al. Rheology of supersaturated sucrose solutions. **Journal of Food Engineering**, v.77, n.4, p. 844-852, 2006.

RAO, M. A. R. **Rheology of fluid and semisolid foods**. Gaithersburg Maryland: Aspen Publication, 1999.

REIN, P. **Cane sugar engineering Verlag Albert Bartens KG**. Berlim, 2007.

RODRIGUEZ, O. V.; HANSEN, H. Obtención de dextrano y fructosa, utilizando residuos agroindustriales con la cepa *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B512-F. **Revista EIA**, Escuela de Ingeniería de Antioquia, Medellín (Colombia), n.7, p. 159-172, 2007.

ROUILLARD, E. E. A.; KOENIG, M. F. S. The viscosity of molasses and massecuite. **Proc. S. Afr. Sug. Technol**, n.54, p. 89-92. 1980.

SALMON, J. M.; MURICO, J. C. Relationship between sugar uptake kinetics and total sugar consumption in different industrial *Saccharomyces cerevisiae* strains during alcoholic fermentation. **Biotechnol Lett**, v.16, n.1, p. 89-94, 1994.

SAMPAIO, F. C. O processo de obtenção do caldo. **Revista Opiniões**, Ribeirão Preto, ano 10, n. 37, jul./set. 2013.

SHEN, P. et al. Using pig manure to promote fermentation of sugarcane molasses alcohol wastewater and its effects on microbial community structure. **Bioresource Technology**, v.155, p. 323-329, 2014.

SIMUANG, J.; CHIEWCHAN, N.; TANSAKUL, A. Effects of fat content and temperature on the apparent viscosity of coconut milk. **Journal of Food Engineering**. v.64, p.193-197, 2004.

SINGLET, V. Review article: Advances in techniques of dextran analysis - A modern day perspective. **International Sugar Journal**, Glamorgan, v.104, p. 132-136, 2002.

SMITH, P. M. **The chemotaxonomy of plants**. Edward Arnold (Publishers). London: Limited, 1976. 313p.

SOUZA, C. S. **Avaliação da produção de etanol em temperaturas elevadas por uma linhagem de *S. cerevisiae***. 2009. 136f. Tese (Doutorado em Biotecnologia). Universidade de São Paulo. Programa de Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia. Instituto Butantan (IPT). São Paulo. 2009.

STEFFE, F. L. **Rheological methods in food process engineering**. Freeman Press: East Lansing, 1996.

TABILO-MUNIZAGA, G.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Rheology for the food industry. **Journal of Food Engineering**, v.67, p.147-156, 2005.

TELIS-ROMERO, J. **Hidrodinâmica e transferência de calor do escoamento laminar de fluidos não-Newtonianos em tubos**. 1992. 125f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas - Unicamp. Campinas. 1992.

TESTER, R. F., MORRISON, W. R. Swelling and gelatinization of cereal starches - Effects of amylopectin, amylase, and lipids. **Cereal Chemistry**, v.67, p. 551-557, 1990.

THARANATHAN, R. N. Food derived carbohydrates - Structural complexity and functional diversity. **Critical Reviews in Biotechnology**, v.22, p. 65-84, 2002.

TOSSETTO, G. M. **Influência da matéria-prima no comportamento cinético de levedura na produção de etanol**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas - Unicamp. Campinas. 2002.

UNICA - União da Indústria da Cana-de-Açúcar. **Estimativa de safra 2014/2015**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/download.php?idSecao=17&id=27656310>>. Acesso em: 2 mai. 2014.

VAN DER MERWE, D. A comparative overview of the (sometimes uneasy) relationship between digital information and certain legal fields in South Africa and Uganda. **PER/PELJ**, v.17, n.1, p. 296-326. 2014.

VANDEPUTTE, G. E.; DELCOUR, J. A. From sucrose to starch granule to starch physical behavior: a focus on rice starch. **Carbohydrate Polymers**, v.58, p. 245-266, 2004.

VIDAL, J. R. M. B. Estudo **Relológico do suco de manga** - Efeito dos sólidos insolúveis. 1997. 81p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas - Unicamp. Campinas. 1997.

VITALI, A. A.; RAO, M. A. Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: effect of temperature and concentration. **Journal of Food Science**, v.49, n.3, p.882-88, 1984.

WHO/FAO. **Carbohydrates in human nutrition**. Rome: FAO, 1998, (FAO food and nutrition paper n. 66).

YAMADA, E. A. **Derivados de levedura de destilaria**: obtenção, propriedades funcionais, nutricionais e aplicação em produto cárneo emulsionado. 2002. 132f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas - Unicamp. Campinas. 2002.

YANES, M.; DURAN, L.; COSTELL, E. Effect of hydrocolloid type and concentration on flow behavior and sensory properties of milk beverages model system. **Food Hydrocolloids**, v.16, p. 605-611, 2002.

YU, L., et al. Rheological property of self-flocculating yeast suspension. **Biochemical Engineering Journal**, v.52, n.1, p. 50-54, 2010.

ZHOU, M. M. et al. Issues of starch in sugarcane processing and prospects of breeding for low starch content in sugarcane. **Sugar Cane International**, v.26, n.3, p. 1-11, 2008.

4 CAPÍTULO

COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE MELÃO PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA

4.1 Resumo

Neste capítulo é demonstrado o comportamento reológico de melão para aplicação na indústria sucroenergética. O melão é um subproduto da indústria com diversas aplicações na produção do bioetanol. Um bom conhecimento das propriedades reológicas deste material é de extrema importância para o projeto e otimização das operações unitárias envolvidas em seu processamento. O objetivo deste capítulo foi estudar o comportamento reológico de melões nas faixas de concentração de 20 a 70°Brix e temperaturas entre 21 e 98°C usando reômetro de cilindros concêntricos. Os resultados mostraram comportamento Newtoniano para as concentrações de 20 a 40°Brix e comportamento pseudoplástico nas concentrações de 50 a 70° Brix. Para estes resultados o modelo da Lei da Potência apresentou melhores ajustes. Além disso, a dependência do índice de comportamento do fluido e do índice de consistência, obtidos no ajuste do Modelo da Lei da Potência, em relação à concentração de sólidos e temperatura foram modelados pelo modelo polinomial e pela equação Tipo Arrhenius, respectivamente.

Palavras-chave: Indústria Sucroenergética. Modelagem. Comportamento Newtoniano. Comportamento pseudoplástico. Operações unitárias.

4.2 Abstract

In this chapter is demonstrate the rheological behavior of molasses for application in industry. Molasses is a by-product from the raw sugarcane industry with vast applications in the production of ethanol biofuel. A good knowledge of the rheological properties of this raw material is of crucial importance when designing and optimizing unit operations involved in processing it. The present work thus aims to study the rheological behavior of molasses at solid concentrations ranging from 20 to 70°Brix and temperatures between 21 and 98°C using a concentric-cylinder rheometer. Experimental results showed Newtonian behavior in concentrations of 20 and 40°Brix and pseudo-plastic behavior in concentrations of 50 and 70°Brix. For these results, the Power Law models presented the best fitting results. In addition, the dependence of the flow behavior index and the flow consistency index of the Power Law model on temperature and solid concentration was also successfully modeled through a polynomial model and an Arrhenius-type equation, respectively.

Keywords: Ethanol-industry. Modeling. Newtonian Behavior. Pseudo-plastic Behavior. Unit operations.

4.3 Introdução

A cana-de-açúcar é uma das fontes de energia renováveis mais importantes dos países tropicais como Brasil, Colômbia e Índia, contribuindo significativamente para a economia rural (TSIROPOULOS et al., 2014; MONCADA; EL-HALWAGI; CARDONA, 2013). A indústria sucroenergética é autossuficiente em necessidade energética e gera quantidades excedentes de energia para exportação pela cogeração. Vários subprodutos do processamento

também contribuem para o crescimento econômico e para a promoção de indústrias subsidiárias. Dentre estes subprodutos encontra-se o melação, uma importante matéria-prima para destilarias, especialmente no Brasil (SOLOMON, 2014).

O melação, um subproduto da produção de açúcar a partir da cana-de-açúcar, é usado como substrato para fermentação na indústria de biocombustíveis devido aos seus compostos tais como açúcares, ácidos orgânicos, lipídeos, sais inorgânicos, açúcares invertidos e macromoléculas de alto peso molecular (amido, celulose, lignina, tanino, pectina) (KAUR; KALER; AAMARPALI, 2002; KUMAR et al., 1994). Tal como o caldo de cana-de-açúcar passa por diferentes processos para obtenção do açúcar refinado; o melação de cana-de-açúcar também passa por alguns processos para obter melação clarificado para ser usado no processo de fermentação (ASTOLFI FILHO et al., 2011). O pré-tratamento de melações de cana-de-açúcar envolve operações de diluição, aquecimento (ou termólise) e decantação (MONCADA; EL-HALWAGI; CARDONA, 2013; TSIROPOULOS et al., 2014). A termólise é baseada no binômio tempo e temperatura e serve para destruir os esporos de microrganismos termicamente resistentes auxiliando, sobremaneira, no crescimento das leveduras no processo fermentativo (MENEZES et al., 2013; SHEN et al., 2014). A Figura 4.1 demonstra um esquema do pré-tratamento de melações de cana-de-açúcar. Neste processo, o melação com concentração inicial em sólidos de 60 a 80°Brix (obtido da fábrica de açúcar) passa por uma bomba onde é diluído e atinge uma concentração entre 30 a 50°Brix. O melação diluído é centrifugado para separar o estágio mais leve do mais pesado. O estágio mais pesado é encaminhado ao processo de decantação e o sobrenadante é reciclado e misturado com água para retornar ao processo para posterior utilização na diluição do melação inicial. Além disso, o estágio mais leve é enviado aos processos de aquecimento e resfriamento em trocadores de calor para obtenção do melação clarificado.

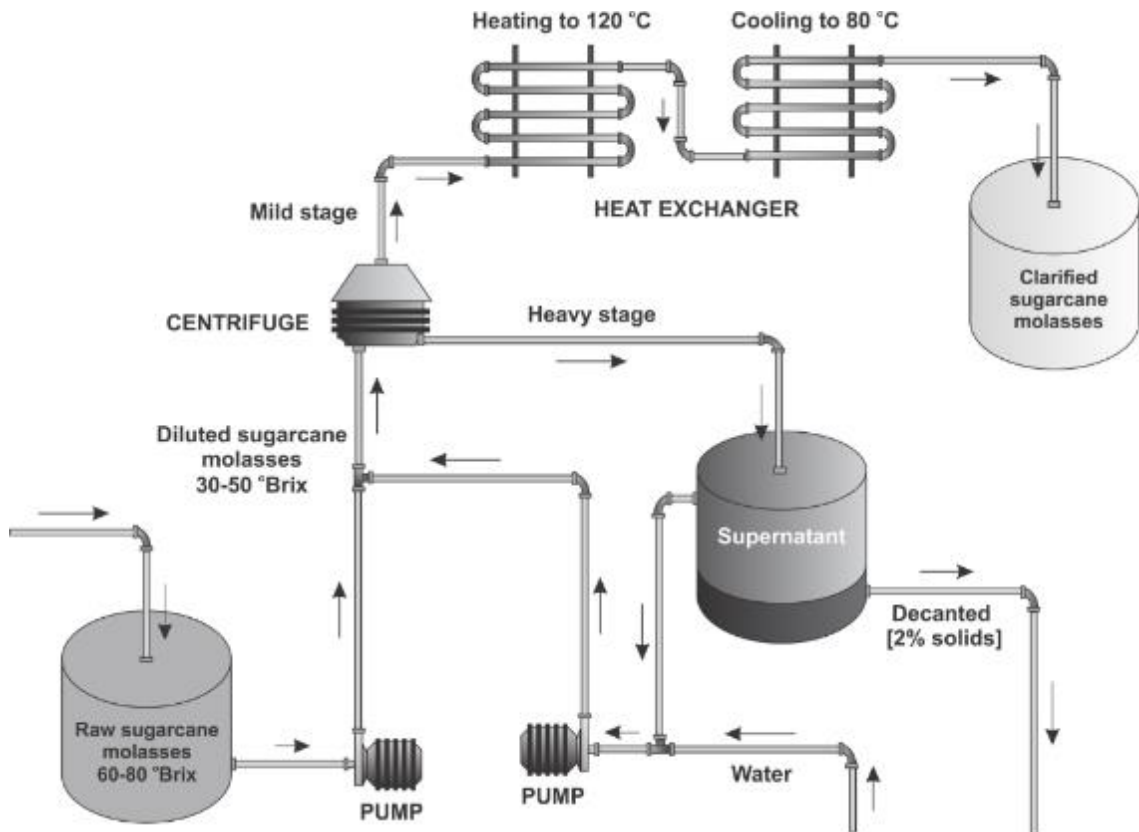


Figura 4.1 - Esquema do processo de clarificação do melão de cana-de-açúcar
 Fonte: Autora, 2014.

É bastante limitado o conhecimento sobre as unidades de operação de pré-tratamento de melão bem como as características do material, visto que os processos diferem de indústria para indústria e a literatura disponível é muito limitada e poucos resultados são consistentes. As viscosidades dos melões podem mudar em relação à temperatura, concentração de sólidos e tempo (MECHETTI; GÓMEZ-LOPES; BALELLA, 2011; ROUILLARD; KOENIG, 1980; GRATÃO; SILVEIRA JR; TELIS-ROMERO, 2006). A alta viscosidade também limita o escoamento, interferindo no projeto dos sistemas tais como tubulações, válvulas, bombas, aquecedores e evaporadores (TELIS-ROMERO et al., 2005; ESPINOSA-SOLARES et al., 2002; KHARE; NIRANJAN, 1999; DLUGOGORSKI; SCHAEFER; KENNEDY, 2007; SENAPATI; MISHRA, 2012). Portanto o conhecimento destes fatores é valioso nas operações de otimização (ROUILLARD; KOENIG, 1980).

O comportamento reológico de melaço é importante devido não apenas ser utilizado como uma medida de qualidade, mas também por ser considerado como uma ferramenta analítica que fornece uma valiosa visão estrutural da solução (HOLDSWORTH, 1971; MECHETTI; GÓMEZ-LOPES; BALELLA, 2011), fornecendo informações sobre os efeitos hidrodinâmicos e o desempenho de transferência de massa e energia nos equipamentos de tratamento do melaço e na destilaria (RAO, 1977; YU et al., 2010). Baseado nestes argumentos, o presente trabalho teve por objetivo avaliar o comportamento reológico do melaço usando modelos teóricos para obter parâmetros que correlacionam os efeitos da concentração de sólidos e temperatura no material. Os resultados obtidos nesta pesquisa podem ser aplicados em simulação e controle de processo na indústria de bioetanol.

4.4 Material e Métodos

4.4.1 Preparação das amostras

O melaço e o mosto de cana-de-açúcar foram adquiridos de uma indústria sucroenergética da região de São José do Rio Preto (São Paulo, Brasil) e mantidos inicialmente em refrigeração a 10°C para uso posterior.

Em relação ao melaço, todas as amostras fornecidas foram de uma mesma batelada com a composição em concentração de sólidos de 86°Brix (g/100g), Pol de 47,5%, Pureza de 55,0%, Açúcares redutores totais (ART) de 64,0% e acidez sulfúrica de 5,5%. Para a preparação das amostras, o melaço de cana-de-açúcar foi diluído com água destilada para obter as concentrações de sólidos de 20, 30, 40, 50, 60 e 70°Brix. As concentrações foram ajustadas com leitura em refratômetro (modelo RF30, Extech Instruments, USA). Estas concentrações experimentais foram selecionadas a fim de se obter todos os possíveis resultados envolvidos nos estágios do pré-tratamento do melaço até sua utilização no processo fermentativo.

4.4.2 Determinação do comportamento reológico

Os ensaios reológicos em cisalhamento foram conduzidos em um reômetro de tensão controlada, modelo AR-2000 EX (TA Instruments, New Castle, USA), utilizando geometria de cilindros concêntricos. Os testes foram realizados em triplicata, com Gap de 5920 μm e taxa de deformação de 1 a 251,2 s^{-1} , nas temperaturas de 21 e 98°C. O procedimento experimental foi testado pelo estudo de etilenoglicol e clorobenzeno (POLIZELLI et al., 2003). Os dados foram analisados pelo software Rheology Advantage.

4.4.3 Modelagem matemática e análise estatística para o melação de cana-de-açúcar

As análises estatísticas e matemáticas foram realizadas usando as funções do Programa Matlab versão 7.1 (The MathWorks Inc., Natick, MA, USA). Os dados experimentais da tensão de cisalhamento foram ajustados nos modelos de Newton (Equação 4.1), Lei da Potência (Equação 4.2), Herschel-Bulckley (Equação 4.3) e Bingham (Equação 4.4) em todas as condições de temperatura e concentração.

$$\tau = \mu\dot{\gamma} \quad \text{Equação 4.1}$$

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad \text{Equação 4.2}$$

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad \text{Equação 4.3}$$

$$\tau = \tau_0 + \eta_b\dot{\gamma} \quad \text{Equação 4.4}$$

onde τ é a tensão de cisalhamento (Pa), $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação (s^{-1}), τ_0 é a tensão de cisalhamento inicial (Pa), μ é a viscosidade de Newton (Pa·s), n é o índice de comportamento do fluido (adimensional), k e η_b são os índices de consistência do fluido (Pa·s) (STEFFE, 1996; GENOVESE; LOZANO; RAO, 2007; BERNARDI et al., 2009; FLAUZINO et al., 2009). Os parâmetros foram obtidos a partir de cada um dos modelos acima citados pela função “*nlinfit*”, a qual usa o algoritmo Gauss-Newton com as modificações de Levenberg-Marquardt para validar a interação dos valores experimentais e recalcular o ajuste da modelagem não linear, considerando uma opção robusta de ajuste.

Uma vez obtido o melhor modelo, a partir dos parâmetros obtidos foi realizado um estudo dos efeitos de temperatura pela relação tipo-Arrhenius, como mostrado na Equação 4.5 (TELIS-ROMERO et al., 2001).

$$\mu, k, \eta_b, \tau_0 = A_0 \exp\left(\frac{E_a}{R(T + 273.15)}\right) \quad \text{Equação 4.5}$$

onde A_0 é uma constante empírica, E_a é a energia de ativação ($J \text{ mol}^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura ($^{\circ}\text{C}$) (SARAVACOS, 1970; KHALIL et al., 1989).

Quando a relação tipo-Arrhenius mostrou uma correlação estatística ruim, foi realizada uma correção estatística para determinar o efeito das variáveis nos parâmetros por uma análise multivariável de variância usando a função “*anovan*”, com $\alpha = 95\%$. Após a verificação da significância das variáveis, os modelos correspondentes de ajuste foram construídos usando o método de regressão passo a passo ou a função “*stepwisefit*”. A função *stepwisefit* foi construída pela adição ou retirada dos termos do modelo após avaliação de um teste de significância ($p < 0.05$) (CEVIK, 2007).

O coeficiente ajustado de determinação (R^2_{adj}) Equação (4.6) e o erro relativo de significância (MRE) Equação (4.7) foram usados para avaliar o ajuste e a sensibilidade da modelagem, respectivamente.

$$R^2_{adj} = 1 - \left(\frac{m-1}{m-m_p} \right) (1-R^2) \quad \text{Equação 4.6}$$

$$MRE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^m \frac{|Y_i - Y_i^*|}{Y_i^*} \quad \text{Equação 4.7}$$

onde R^2 é o coeficiente de determinação entre os valores estimados e experimentais pelo modelo correspondente, Y and Y^* representa os valores estimados e experimentais, respectivamente, m é o número de valores experimentais, e m_p é o número de parâmetros dos modelos. O parâmetro estatístico MRE (Equação 6.13) é um critério que avalia a precisão das estimativas. Um modelo com uma MRE menor de 10% é considerado como um modelo com boa precisão (CASTELL-PALOU et al., 2012), enquanto que um modelo com um MRE entre 10% e 15% pode ser considerado aceitável (SABLANI; BAIK; MARCOTTE, 2002).

4.5 Resultados e Discussão

4.5.1 Comportamento reológico de melações de cana-de-açúcar

A Figura 4.2 (a-f) demonstra a relação entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) das amostras nas concentrações e temperaturas estudadas. Na Figura 4.2, os valores de τ aumentaram gradualmente de 0.008 a 3.305 Pa para a concentração de sólidos 20°Brix e 0.014 - 202.667 Pa na concentração de sólidos de 70°Brix, para a faixa de temperaturas estudadas. A

temperatura também desempenha um papel importante nos resultados dos dados experimentais, visto que para cada concentração de sólidos, a tensão de cisalhamento diminuiu com o aumento da temperatura na faixa da taxa de deformação estudada. Este comportamento foi relatado para produtos como caldos de fermentação de *Saccharomyces cerevisiae*, (MALINNOWSKI; LAFFORGUE; GOMA, 1987), sucos de frutas e purês (SARAVACOS, 1970), suco de abacaxi concentrado (CABRAL et al., 2010), sucos de bananas clarificados (KHALIL et al., 1989) e melões de cana-de-açúcar concentrados (MECHETTI; GÓMEZ-LOPES; BALELLA, 2011). Por outro lado, Mechetti, Gómez-Lopes e Balella, (2011) e Rouillard e Koenig (1980) sugeriram que a concentração também influencia a reologia dos melões, visto que a elevadas concentrações de sólidos este material é mais viscoso e o comportamento reológico é bastante diferente quando em baixas concentrações.

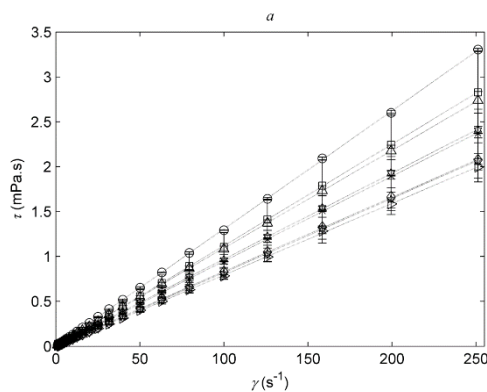


Figura 4.2a

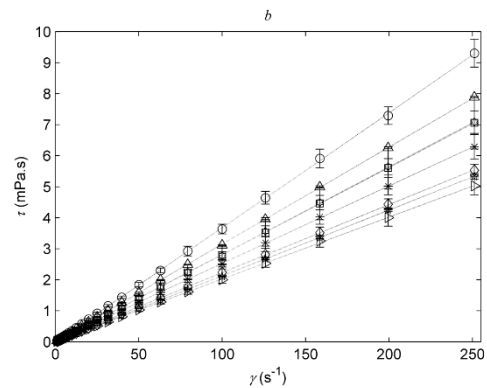


Figura 4.2b

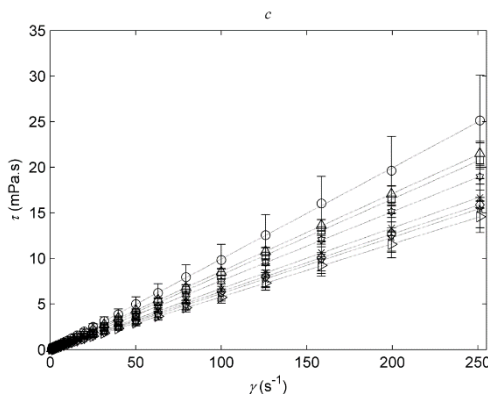


Figura 4.2c

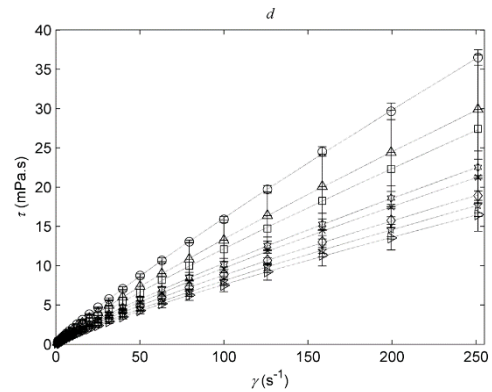


Figura 4.2d

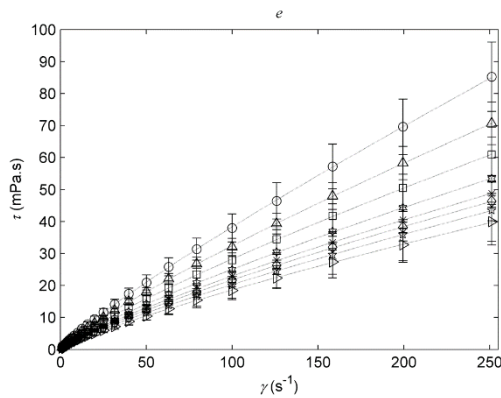


Figura 4.2e

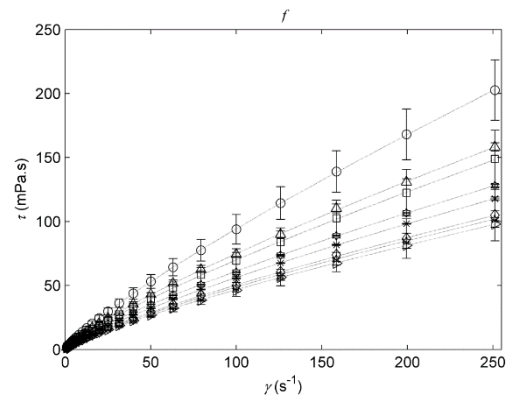


Figura 4.2f

Figura 4.2 - Tensão de cisalhamento experimental e calculada de melões de cana-de-açúcar nas temperaturas de 21 (○), 32 (△), 43 (□), 54 (☆), 65 (*), 76 (◇), 87 (▽) e 98 (▷) °C, concentrações de 20 (a), 30 (b), 40 (c), 50 (d), 60 (e) e 70 (f) °Brix e taxa de deformação de 1 – 251.2 s⁻¹. A barra de erro indica o desvio padrão da triplicata.

Fonte: Autora, 2014.

Segundo Genovese, Lozano e Rao (2007) os baixos valores de tensão de cisalhamento (τ) para cada taxa de deformação (γ) para melão de cana-de-açúcar pode ser atribuído ao tamanho das partículas de açúcar (1 nm - 10 μ m), característica dos materiais microscópicos de natureza coloidal. De fato, é conhecido que o comportamento reológico de caldos de fermentação durante o processo é bastante correlacionado ao tipo de meio e às mudanças morfológicas que ocorrem no líquido. Também a viscosidade poderia ser usada como um parâmetro para monitorar e regular o processo (PAPAGIANNI, 2004). A reologia é igualmente e altamente dependente das características físicas, químicas e biológicas do meio. Portanto, o uso de modelos empíricos e teóricos correlacionando o comportamento reológico do melão de cana-de-açúcar, é sem dúvida, uma importante ferramenta para caracterizar este material.

4.5.2 Modelagem reológica do melão de cana-de-açúcar

Os resultados experimentais das amostras de melões nas diferentes temperaturas e concentrações foram ajustados nos modelos de Newton, Lei da Potência, Herschel-Buckley e Bingham. Na modelagem, os modelos de

Bingham and Herschel-Buckley apresentaram boa acurácia estatística para a concentração de 20°Brix, entretanto, quando a concentração de sólidos aumentou para 30°Brix, valores negativos de tensão de cisalhamento inicial foram observados, sendo, portanto, inconsistente o resultado obtido (ANTUNES; LANZA; HENSE, 2013). Por outro lado, o modelo de Newton apresentou boa acurácia estatística nas faixas de concentração de 20 a 40°Brix, com $R^2_{adj} \geq 0.999$, $MRE \leq 1.936\%$ mas, para as concentrações de sólidos de 50 a 70°Brix a acurácia do modelo não foi significativa, com $R^2_{ad} = 0.990$, $MRE = 35.400\%$ demonstrando um ajuste ruim do modelo nestes níveis de concentração de sólidos. Portanto, no presente trabalho os resultados dos parâmetros e as análises estatísticas dos modelos de Newton, Bingham and Herschel-Buckley não foram mostrados. As Tabelas 4.1 e 4.2 mostram a validação estatística e os parâmetros obtidos a partir do modelo da Lei da Potência, respectivamente.

Tabela 4.1 -Validação estatística do Modelo da Lei da Potência

T (°C)	Parâmetros estatísticos	x (°Brix)					
		20	30	40	50	60	70
21	R^2_{adj}	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	MRE (%)	1,273	0,720	0,822	0,392	1,345	0,367
32	R^2_{adj}	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	MRE (%)	1,494	1,205	1,253	0,773	0,882	0,586
43	R^2_{adj}	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	MRE (%)	0,990	1,447	1,487	1,980	0,531	1,181
54	R^2_{adj}	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	MRE (%)	0,887	0,528	0,456	0,701	0,371	0,569
65	R^2_{adj}	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	MRE (%)	0,740	0,819	0,614	0,694	0,301	0,463
76	R^2_{adj}	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	MRE (%)	1,208	0,882	0,318	1,491	0,412	0,571
87	R^2_{adj}	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	MRE (%)	0,829	1,188	0,607	1,004	0,996	0,663
98	R^2_{adj}	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	MRE (%)	1,023	0,811	0,572	0,399	1,191	0,863

Fonte: Autora, 2014.

A Tabela 4.1 demonstra o ótimo ajuste conseguido pelo modelo da Lei da Potência com $R^2_{adj} \geq 0,999$ e $MRE \leq 1,980$ %. Isso também pode ser observado nos valores bastante próximos (Figura 4.2) e na distribuição normal (Figura 4.3) entre os dados experimentais e calculados.

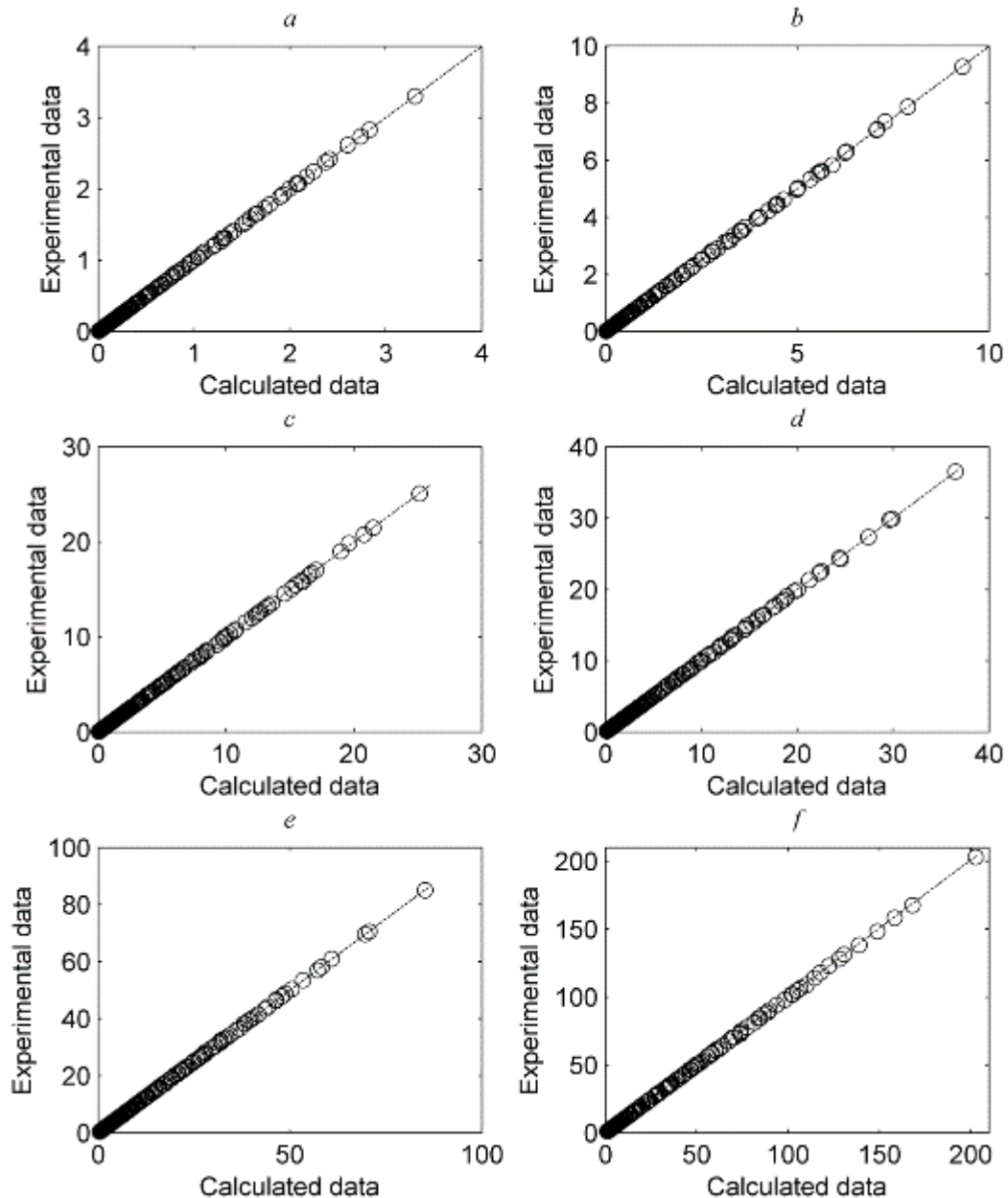


Figura 4.3 - Distribuição normal entre as tensões de cisalhamento experimental e calculada pelo modelo da Lei da Potência nas concentrações de 20 (a), 30 (b), 40 (c), 50 (d), 60 (e) e 70 (f) °Brix.
Fonte: Autora, 2014.

Na Tabela 4.2, o índice de consistência do fluido (k) obtido pelo modelo da lei da Potência diminuiu gradualmente com o aumento da temperatura para cada concentração de sólido, analisada separadamente. E, para cada temperatura testada, houve o aumento de k com o aumento da concentração de sólidos. A viscosidade aumenta com o aumento da concentração de sólidos solúveis ou insolúveis para um determinado fluido e isso se deve a diversos aspectos, como o aumento do atrito entre as moléculas pelo aumento da interação molecular, formato das partículas, efeitos eletroviscosos, entre outros. Ainda não existe uma teoria capaz de prever tais comportamentos, devido à complexidade dos sistemas envolvidos (CABRAL, 2000; RAO, 1999; ADORNO, 1997). Em soluções que contêm açúcar, o índice de consistência aumenta rapidamente nas altas concentrações, devido às moléculas de sacarose formar agregados hidratados em altas concentrações e baixas temperaturas, diminuindo a quantidade de água livre disponível. Com o aumento da temperatura, esses agregados são destruídos rapidamente, diminuindo de modo acentuado a viscosidade aparente (ARAUJO, 2003).

Além disso, o índice de comportamento do fluido (n) variou na faixa de 1,006 a 0,988 nas concentrações de sólidos de 20 a 40°Brix demonstrando um comportamento similar a um fluido Newtoniano (RAO, 1977). Resultados similares foram obtidos por Astolfi Filho (2011) para caldos de cana-de-açúcar na faixa de temperatura de 4 a 100°C e concentração de sólidos de 18,2 e 19,1°Brix, indicando uma dependência linear da tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, a qual pode ser atribuída aos solutos de baixa massa molar. Para a concentração de sólidos de 50 a 70°Brix, os valores de n foram de 0,891 a 0,796 demonstrando um comportamento pseudoplástico. A natureza do comportamento pseudoplástico pode ser atribuída aos principais compostos do melação de cana-de-açúcar como dextrana de alto peso molecular e amido (MARCOTTE; TAHERIAN-HOSHAHILI; RAMASWAMY, 2001; MALISKA, 1988). Autores como Mechetti, Gómez-Lopes e Balella (2011) relataram um comportamento pseudoplástico similar em três diferentes amostras de melação de cana-de-açúcar nas concentrações de 59 a 71°Brix.

Tabela 4.2 - Resultados dos parâmetros do modelo da Lei da Potência

Parâmetros	T	x (°Brix)					
	(°C)	20	30	40	50	60	70
k (Pa·s)	21	$1,275 \times 10^{-2}$	$3,566 \times 10^{-2}$	$9,725 \times 10^{-2}$	0,265	0,707	2,030
	32	$1,110 \times 10^{-2}$	$3,197 \times 10^{-2}$	$8,689 \times 10^{-2}$	0,241	0,655	1,786
	43	$1,085 \times 10^{-2}$	$2,794 \times 10^{-2}$	$7,879 \times 10^{-2}$	0,213	0,603	1,624
	54	$1,006 \times 10^{-2}$	$2,757 \times 10^{-2}$	$7,520 \times 10^{-2}$	0,204	0,566	1,517
	65	$9,485 \times 10^{-3}$	$2,619 \times 10^{-2}$	$6,846 \times 10^{-2}$	0,191	0,526	1,379
	76	$8,620 \times 10^{-3}$	$2,348 \times 10^{-2}$	$6,571 \times 10^{-2}$	0,185	0,492	1,287
	87	$8,109 \times 10^{-3}$	$2,137 \times 10^{-2}$	$6,169 \times 10^{-2}$	0,162	0,447	1,224
	98	$7,817 \times 10^{-3}$	$2,112 \times 10^{-2}$	$5,714 \times 10^{-2}$	0,156	0,412	1,156
n (-)	21	1,005	1,006	1,005	0,891	0,866	0,833
	32	0,996	0,996	0,997	0,872	0,846	0,811
	43	1,007	1,001	1,008	0,878	0,835	0,817
	54	0,992	1,004	1,001	0,851	0,823	0,802
	65	0,999	0,992	0,994	0,853	0,819	0,804
	76	0,993	0,988	0,993	0,838	0,822	0,796
	87	1,002	0,998	0,999	0,849	0,828	0,800
	98	1,003	0,990	1,002	0,843	0,826	0,803

Fonte: Autora, 2014.

Em termos gerais, foram obtidos os melhores ajustes no modelo da Lei da Potência, o qual conseguiu demonstrar os comportamentos Newtoniano e Pseudoplástico nas concentrações de sólidos de 20 a 70°Brix. De fato, este modelo foi usado para prever o comportamento reológico de soluções similares tais como: caldo de fermentação de ácido cítrico (DHILLON et al., 2013), sistemas emulsificantes de hidrocolóide - açúcar- leite (BAHRAMPARVAR; RAZAVI, 2012), dispersões coloidais (QIN; ZAMAN, 2003), suspensões de fungos filamentosos (METZ; KOSSEN; VAN SUIJDAM, 1979) e melações de cana-de-açúcar (MECHETTI; GÓMEZ-LOPES; BALELLA, 2011).

Além disso, foi estudada a influência da temperatura e da concentração de sólidos nos parâmetros k e n obtidos pelo Modelo da Lei da Potência baseando-se em procedimentos estatísticos. Assim, um teste de significância foi realizado para determinar o efeito das variáveis nos parâmetros e os resultados constam na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Resultados dos testes de significância das variáveis temperatura e concentração de sólidos nos parâmetros da Lei da Potência

Parâmetro	Variável	S.S.	d.f.	F	p (<0.05)
<i>k</i> (Pa·s)	<i>x</i> (g mL ⁻¹)	13,362	5	198,580	1,193×10 ⁻²⁴
	<i>T</i> (°C)	0,245	7	2,605	0,028
	Erro	0,471	35	---	---
	Total	14,079	47	---	---
<i>n</i> (-)	<i>x</i> (g mL ⁻¹)	0,338	5	1089,200	2,360×10 ⁻³⁷
	<i>T</i> (°C)	0,004	7	8,602	4,163×10 ⁻⁶
	Erro	0,002	35	---	---
	Total	0,344	47	---	---

Fonte: Autora, 2014.

A influência da concentração de sólidos foi maior em relação à temperatura tanto em *k* quanto *n*, indicando que a construção de um modelo baseada na concentração de sólidos ou em ambas as variáveis podem ser consideradas no estudo. A literatura denota a influência, de uma maneira geral, da temperatura somente em relação ao índice de consistência (*k*) (TELIS-ROMERO; GABAS; MENEZES, 2012). Portanto, os valores do índice de comportamento do fluido foram inicialmente testados usando um modelo tipo-Arrhenius, mostrando uma correlação estatística ruim ($R^2_{adj} = 0,769$ and $MRE = 6,583\%$). Dessa forma, foi proposto um modelo tipo passo a passo, obtendo-se um modelo polinomial como uma função da concentração de sólidos e da temperatura (Equação 4.8), com valores de $R^2_{adj} = 0,944$ e $MRE = 1,901\%$. A Figura 4.4 demonstra a correlação entre os dados calculados e experimentais de *n* pelo modelo polinomial.

$$n = 0.574 + 3.826 \times 10^{-2}x - 9.798 \times 10^{-4}x^2 + 6.957 \times 10^{-6}x^3 - 6.504 \times 10^{-6}xT$$

Equação 4.8

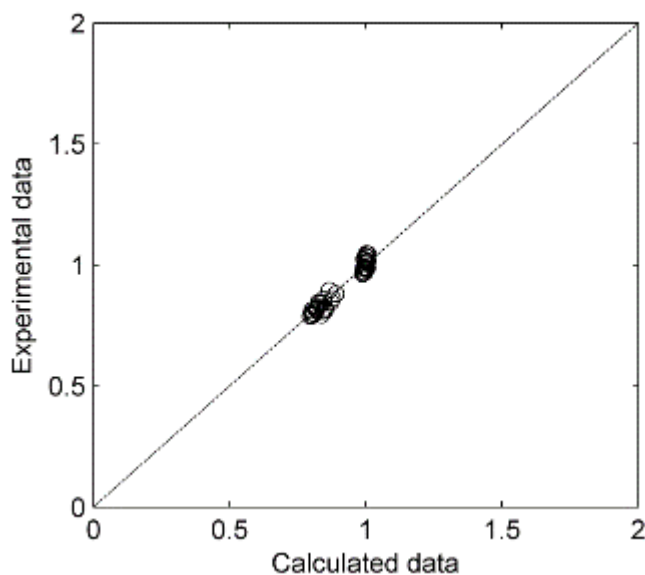


Figura 4.4 - Distribuição Normal entre os valores experimentais e calculados do índice de comportamento do fluido pelo modelo polinomial como uma função da concentração de sólidos e temperatura.

Fonte: Autora, 2014.

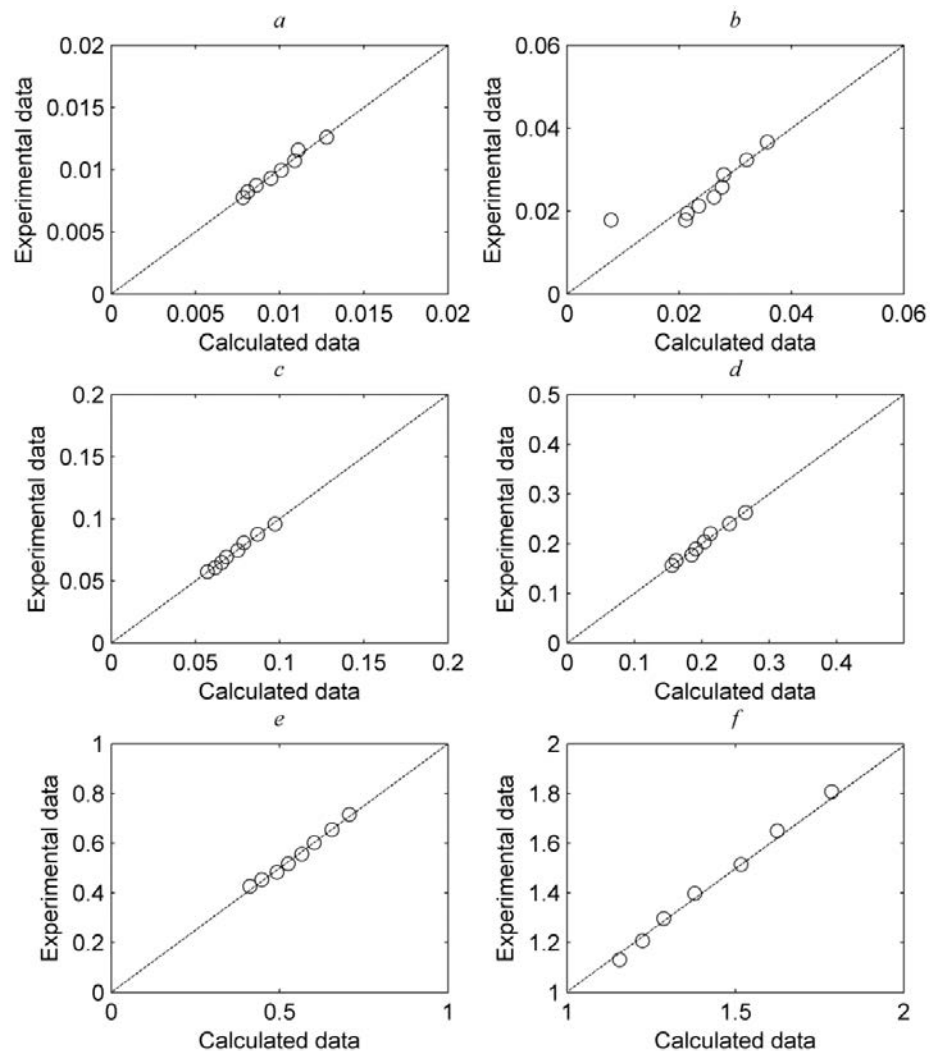
Para o índice de consistência do fluido, uma equação do tipo-Arrhenius para cada nível de concentração de sólidos foi obtida com boa acurácia dos resultados, como demonstrado na Tabela 4.4. A Figura 4.5 mostra a correlação entre os dados calculados e experimentais de k pelo modelo tipo-Arrhenius. A energia de ativação foi calculada obtendo-se resultados na faixa de 684 a 1019 J mol⁻¹, demonstrando baixa variação para todas as concentrações de sólido estudadas. Além disso, os valores de E_a indicam o efeito da temperatura no melaço não apresentando mudanças na estrutura.

Um resultado similar foi obtido por Barker (2008) e Rouillard e Koenig (1980) para massas cozidas e melaços em elevadas temperaturas e concentrações de sólidos. Nos resultados apresentados por Mechetti, Gómez-Lopes e Balella (2011), também foi demonstrado que os altos valores de índice de consistência do fluido são atribuídos às altas concentrações de sólidos e à pureza dos melaços, uma vez que nesses casos o efeito da temperatura foi mais expressivo.

Tabela 4.4 - Efeito da temperatura no índice de consistência do fluido do modelo Lei da Potência

x (°Brix)	k_0 (Pa·s)	E_a (J mol ⁻¹)	R^2_{adj}	MRE (%)
20	$1,232 \times 10^{-3}$	684	0,977	1,767
30	$1,148 \times 10^{-3}$	1019	0,698	20,768
40	$7,999 \times 10^{-3}$	730	0,991	1,227
50	$2,155 \times 10^{-2}$	735	0,982	1,581
60	$5,932 \times 10^{-2}$	732	0,991	1,454
70	$1,293 \times 10^{-1}$	804	0,993	1,277

Fonte: Autora, 2014.

**Figura 4.5** - Distribuição Normal entre os dados experimentais e calculados do índice de consistência do fluido do Modelo Lei da Potência nas concentrações de 20 (a), 30 (b), 40 (c), 50 (d), 60 (e) e 70 (f) °Brix.

Fonte: Autora, 2014.

Do ponto de vista industrial, observa-se que os melações de cana-de-açúcar que forem sujeitos a todos os processos de pré-tratamento terão um comportamento de fluido, mesmo sendo expostos aos processos de elevadas temperaturas como esterilização (120°C) e resfriamento (80°C) em trocadores de calor, como demonstrado na Figura 4.1. Estes resultados são coerentes com os observados na prática do processamento de bioetanol a partir da cana-de-açúcar e pode ser usado para fornecer dados suplementares aos existentes na literatura. Embora alguns autores tenham relatado sobre a importância das propriedades reológicas dos melações de cana-de-açúcar, o uso de procedimentos estatísticos e a modelagem matemática para correlacionar o efeito da temperatura e concentração de sólidos raramente tem sido abordada.

4.6 Conclusão

Um estudo reológico de melações de cana-de-açúcar foi realizado a diferentes concentrações e temperaturas. Os resultados experimentais demonstraram uma tendência linear da tensão de cisalhamento e da taxa de deformação. Foram testados quatro diferentes modelos para ajustes dos dados: Newtoniano, Lei da Potência, Herschel-Buckley e Bingham. O modelo da lei da Potência demonstrou os melhores resultados de ajustes. O índice de comportamento do fluido obtido a partir do modelo da Lei da Potência mostrou comportamento Newtoniano de melações de cana-de-açúcar para as concentrações de 20 a 40°Brix, entretanto em elevadas concentrações (50 a 70°Brix), foi observado um comportamento pseudoplástico. Foram propostos um modelo polinomial em função da concentração de sólidos e temperatura e um modelo tipo - Arrhenius para o índice de comportamento do fluido e o índice de consistência do fluido, respectivamente, com boa acurácia estatística.

4.7 Referências

ADORNO, R. A. C. **Reologia de sucos de frutas tropicais**: Manga, maracujá, mamão e goiaba. 1997. 178f. Dissertação (Mestrado Engenharia e Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas - Unicamp. Campinas. 1997.

ANTUNES, S. A.; LANZA, M.; HENSE, H., Rheological properties of rice bran (*Oryza sativa L.*) oils processing and soapstock distillation residue. **Industrial Crops and Products**, n.46, p. 111-116, 2013.

ARAÚJO, B. M. M. **Influência de Impurezas na cinética de cristalização de sacarose avaliada através da reologia de solução de sacarose**. 2003. Dissertação (Mestrado Engenharia e Ciência de Alimentos). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. São José do Rio Preto. 2003.

ASTOLFI FILHO, Z. et al. Rheology and fluid dynamics properties of sugarcane juice. **Biochemical Engineering Journal**, v.53, n.3, p. 260-265, 2011.

ASTOLFI FILHO, Z. **Propriedades reológicas e termofísicas de caldos de cana utilizados no processo de obtenção de biotanol**. 2011. 143 f. Tese (Doutorado-Engenharia e Ciências de Alimentos). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. São José do Rio Preto. 2011.

BAHRAMPARVAR, M.; RAZAVI, S. M. A., Rheological interactions of selected hydrocolloid-sugar-milk-emulsifier systems. **International Journal of Food Science and Technology**, v.47, n.4, p.854-860, 2012.

BARKER, B. Massecuite consistence measurement using a pipeline viscometer. **Proceedings of the South African. Sugar Technologist's Association**, n.81, p. 227-233, 2008.

BERNARDI, M. et al. Forced convection to laminar flow of liquid egg yolk in circular and annular ducts. **Braz. J. Chem. Eng.**, v.26, n.2, p. 287-298, 2009.

CABRAL, R. A. F. et al. **Non-newtonian flow and pressure drop of pineapple juice in a plate heat exchanger**. **Braz. J. Chem. Eng.**, v.27, n.4, p. 563-571, 2010.

CABRAL, R. A. F. **Influência da temperatura e fração de água nos parâmetros reológicos do extrato de café.** 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. São José do Rio Preto. 2000.

CASTELL-PALOU, A. et al. Mathematical Modeling of Moisture Distribution and Kinetics in Cheese Drying. **Drying Technology**, Singapore, v.30, n.11-12, p. 1247-1255, 2012.

CEVIK, A., Unified formulation for web crippling strength of cold-formed steel sheeting using stepwise regression. **Journal of Constructional Steel Research**, v.63, n.10, 1305-1316, out., 2007.

DHILLON, G. S. et al. Rheological studies during submerged citric acid fermentation by *Aspergillus niger* in stirred fermentor using apple pomace ultrafiltration sludge. **Food and Bioprocess Technology**, v.6, n.5, 1240-1250, 2013.

DLUGOGORSKI, B. Z.; SCHAEFER, T. H.; KENNEDY, E. M., Pressure-loss correlations for desingning foam proportioning systems. **Fire Technology**, v.43, n.2, p.123-144, 2007.

ESPINOSA-SOLARES, T. et al. Mixing time in rheologically evolving model fluids by hybrid dual mixing systems. **Chemical Engineering Research and Desing**, v.80, n.8, p. 817-823, 2002.

FLAUZINO, R. D. et al. Flow properties and tube friction factor of milk cream: influence of temperature and fat content. **Journal of Food Process Engineering**, v.33, n.5, p. 820-836, 2009.

GENOVESE, D. B.; LOZANO, J. E.; RAO, M. A., The rheology of colloidal and noncolloidal food dispersions. **Journal of Food Science**, v.72, n.2, 11-20, 2007.

GRATÃO, A. C. A.; SILVEIRA JR, V.; TELIS-ROMERO, J. Laminar forced convection to a pseudoplastic fluid food in circular and annular ducts. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v.33, n.4, p. 451-457, apr., 2006.

HOLDSWORTH, S. D. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behavior of fluid products. **Journal of Texture Studies**, v.2, n.4, p. 393-418, 1971.

KAUR, S.; KALER, R. S. S.; AAMARPALI, A. Effect of starch on the rheology of molasses. **Journal of Food Engineering**, n.55, p. 319-322. 2002.

KHALIL, K. E. et al. Rheological behavior of clarified banana juice: effect of temperature and concentration. **Journal of Food Engineering**, v.10, n.3, p. 231-240, 1989.

KHARE, A. S.; NIRANJAN, K., An experimental investigation into the effect of impeller design on gas hold-up in a highly newtonian liquid. **Chemical Engineering Science**, v.54, n.8, 1093-1100, 1999.

KUMAR, R. et al. Rheological behavior of Indian cane molasses. **International Sugar Journal**, n.96, p. 124-127. 1994.

MALINNOWSKI, J.; LAFFORGUE, C.; GOMA, G. Rheological behavior of high density continuous cultures of *saccharomyces cerevisiae*. **Journal of Fermentation and Technology**, v.65, n.3, p. 319-323, 1987.

MALISKA, A. M. **Efeito da concentração, massa molar e temperatura nas propriedades reológicas de soluções de dextranas**. Dissertação (Mestrado em Ciências Físicas e Matemáticas). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Florianópolis. 1988.

MARCOTTE, M.; TAHERIAN-HOSHAHLI, A. R.; RAMASWAMY, H. S. Rheological properties of selected hydrocolloids as function of concentration and temperature. **Food Research International**, v.34, n.8, p. 695-703, 2001.

MECHETTI, M.; GÓMEZ-LOPES, A.; BALELLA, A. Propiedades reológicas de melados de caña de azúcar. **Investigación y Desarrollo**, n.33, p. 1-8, 2011.

MENEZES, E. G. T. et al. Physico-chemical and sensorial evaluation of sugarcane spirits produced using distillation residue. **Braz. arch. biol. technol.**, v.56, n.1, p. 121-126, 2013.

METZ, B.; KOSSEN, N. W. F.; VAN SUIJDAM, J. C. The rheology of mold suspensions. **Advances in Biochemical Engineering**, v.11, p. 103-156, 1979.

MONCADA, J.; EL-HALWAGI, M. M.; CARDONA, C. A. Techno-economic analysis for sugarcane biorefinery: Colombian case. **Bioresource Technology**, n.135, p. 533-543, 2013.

PAPAGIANNI, M. Fungal morphology and metabolite production in submerged mycelial processes. **Biotechnology Advances**, v.22, n.3, p. 189-259, 2004.

POLIZELLI, M. A. et al. **Friction losses in valves and fittings for power-law fluids. Braz. J. Chem. Eng.**, v.20, n.4, p. 455-463, 2003.

QIN, K.; ZAMAN, A. A., Viscosity of concentrated colloidal suspensions: comparison of bidisperse models. **Journal of Colloidal and Interface Science**, v.266, n.2, p. 461-467, 2003.

RAO, M. A. R. **Rheology of fluid and semisolid foods**. Gaithersburg Maryland: Aspen Publication, 1999.

RAO, M. A., Rheology of liquids foods - a review. **Journal of Texture Studies**, v.8, n.2, p. 135-168, 1977.

ROUILLARD, E. E. A.; KOENIG, M. F. S. The viscosity of molasses and massecuite. **Proc. S. Afr. Sug. Technol**, n.54, p. 89-92. 1980.

SABLANI, S. S.; BAIK, O.-D.; MARCOTTE, M. Neural networks for predicting thermal conductivity of bakery products. **Journal of Food Engineering**, Davis, v.52, p. 299-304, 2002.

SARAVACOS, G. D. Effect of temperature on viscosity of fruit juices and purées. **Journal of Food Science**, v.35, n.2, p. 122-125, 1970.

SENAPATI, P. K.; MISHRA, B. K. Design considerations for hydraulic backfilling with coal combustion products (CCPs) at high solids concentrations. **Powder Technology**, v.229, p. 119-125, 2012.

SHEN, P. et al. Using pig manure to promote fermentation of sugarcane molasses alcohol wastewater and its effects on microbial community structure. **Bioresource Technology**, v.155, p. 323-329, 2014.

SOLOMON, S. Sugarcane agriculture and sugar industry in India: at a glance. **Sugar Technology**, v.16, n.2, p. 113-124, 2014.

STEFFE, F. L. **Rheological methods in food process engineering**. Freeman Press: East Lansing, 1996.

TELIS-ROMERO, J. et al. Friction losses in valves and fittings for viscoplastic fluids. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, Ottawa: Canadian Soc Chemical Engineering, v.83, n.2, p. 186-193, 2005.

TELIS-ROMERO, J. et al. Rheological properties and fluid dynamics of coffee extract. **Journal of Food Process Engineering**, v.24, n.4, p. 217-230, 2001.

TSIROPOULOS, I. et al. Life cycle assessment of sugarcane ethanol production in India in comparison to Brazil. **International Journal of Life Cycle and Assessments**, v.19, n.5, 1049-1067, 2014.

YU, L., et al. Rheological property of self-flocculating yeast suspension. **Biochemical Engineering Journal**, v.52, n.1, p. 50-54, 2010.

5

CAPÍTULO

COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO CREME DE LEVEDURA DA INDÚSTRIA DE ETANOL

5.1 Resumo

Neste capítulo é demonstrado o comportamento reológico do creme de levedura para aplicação na indústria sucroenergética. O creme de levedura é um subproduto da indústria de etanol com aplicações potenciais nos campos animal e na indústria de alimentos. Atualmente, é limitado o conhecimento das propriedades reológicas deste material *in natura* apesar de ser de extrema importância para o projeto e otimização das operações unitárias envolvidas no seu processamento. O presente trabalho, teve, portanto, como objetivo estudar o comportamento reológico do creme de levedura em diferentes concentrações de massa (0,15; 0,25; 0,35; 0,45; 0,55 e 0,64g mL⁻¹) e temperaturas (20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80°C), usando um reômetro de cilindros concêntricos. Os resultados experimentais foram ajustados em quatro modelos reológicos. A lei da Potência apresentou a melhor acurácia mostrando um comportamento pseudoplástico em todas as concentrações estudadas. Também, a dependência do índice de comportamento e do índice de consistência do fluido, obtidos na Lei da Potência em relação à temperatura e à

concentração de massa, foi modelado com sucesso pelo modelo quadrático e pela equação Tipo-Arrhenius, respectivamente.

Palavras-chave: Modelagem. Modelo da Lei da Potência. Comportamento pseudoplástico. Reologia. Levedura.

5.2 Abstract

In this chapter is demonstrate the rheological behavior of yeast paste from the ethanol industry. Moist yeast is a by-product from the ethanol industry with potential applications in animal feed and food industry. Presently, the knowledge of the rheological properties of this raw material is limited despite being crucial for designing and optimizing unit operations involved in its processing. The present work, thus, aims to study the rheological behavior of yeast paste at different mass concentrations (0.15, 0.25, 0.35, 0.45, 0.55 and 0.64g mL⁻¹) and temperatures (20, 30, 40, 50, 60, 70 and 80°C), using a concentric-cylinder rheometer. The experimental results were fitted by four rheological models. The Power Law model presented the best accuracy showing a pseudo-plastic behavior in all the concentrations studied. In addition, the dependence of the flow behavior index and the flow consistency index of the Power Law model on temperature and mass concentration was also successfully modeled through a quadratic model and an Arrhenius-type equation, respectively.

Keywords: modeling, Power Law model, pseudo-plastic behavior, rheology, yeast.

5.3 Introdução

Para a produção de biocombustíveis de primeira geração utilizam-se como matéria-prima o milho, a cana-de-açúcar e a beterraba. Observa-

se que com a implantação de novas tecnologias no processamento, o rendimento da produção industrial aumenta substancialmente a cada dia (BALAT; BALAT, 2009; DEMIRBAS, 2008). O Brasil é o líder mundial na produção de etanol de cana-de-açúcar com positivas projeções para os anos seguintes, devido principalmente ao crescimento do consumo nacional (BRASIL, 2014).

Industrialmente, a cana-de-açúcar é enviada aos processos de lavagem, moagem ou difusão, preparação e extração do caldo da cana. O caldo extraído, após tratamentos físico e químico, é enviado à evaporação, cozimento e cristalização na fábrica de açúcar (ASTOLFI FILHO, 2011). Nesta etapa os cristais são separados do melaço por centrifugação, o qual é submetido à pasteurização e ao processo de fermentação.

Segundo Ensinas (2008), o processo fermentativo inicia-se com o preparo do mosto líquido açucarado susceptível de sofrer fermentação. O mosto pode ser obtido a partir de diluição do xarope ou dos méis com a água, ou ainda, a partir do caldo misto. Para tanto, é necessário condicioná-lo às exigências do fermento, com uma concentração na faixa de 14 a 26°Brix.

A fermentação ocorre em tanques (dornas) de fermentação, onde o mosto é misturado com o pé-de-cuba na proporção de 2:1, respectivamente. Após um período de 4 a 12 horas, a fermentação termina gerando um produto final de teor alcoólico entre 7 e 10 %, denominado vinho fermentado (ASTOLFI FILHO, 2011). Um sistema de resfriamento das dornas de fermentação mantém o processo a uma temperatura inferior a 34°C para que sejam atingidos maiores rendimentos de fermentação, pois temperaturas altas inibem a ação das leveduras, reduzindo a produção de etanol.

A água é utilizada para o resfriamento do vinho que ocorre em trocadores de calor externos às dornas, sendo esta resfriada em torres de resfriamento. Após este processo, o vinho fermentado é encaminhado à centrifugação, originando-se o creme de levedura (ou denominada pasta de levedura) e o vinho delevurado que será encaminhado ao processo de destilação para a obtenção do etanol (RESTMAC, 2014; KOLFSCHOTEN; BRUINS; SANDERS, 2014). O resíduo do processo fermentativo, o creme de levedura

Saccharomyces cerevisiae (CHIANG et al., 1981), pode ser utilizado para produção de biogás, reciclagem para reutilização no processo fermentativo e como alimentação animal (CORTEZ; MAGALHÃES; HAPPI, 1992). Na prática cada litro de etanol produzido deixa como resíduo 30g de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*), em base seca, após o processo fermentativo (UNICA, 2014).

A Figura 5.1 demonstra uma representação esquemática das operações unitárias envolvidas na obtenção da levedura seca em spray dryer a partir do vinho fermentado (INGLEDEW; BELLISSIMI, 2003; GABAS; MENEZES; TELIS-ROMERO, 2012). O creme de levedura obtido pode ser reprocessado ou ser utilizado para obtenção da levedura seca por dois diferentes processos. No primeiro processo (a), o creme de levedura com concentração de $0,55$ a $0,60\text{ g mL}^{-1}$ é enviado diretamente ao processo de secagem Spray-Dryer. No segundo processo (b), a levedura é diluída em água, encaminhada a um processo de extração de álcool, retornando à mesma concentração inicial.

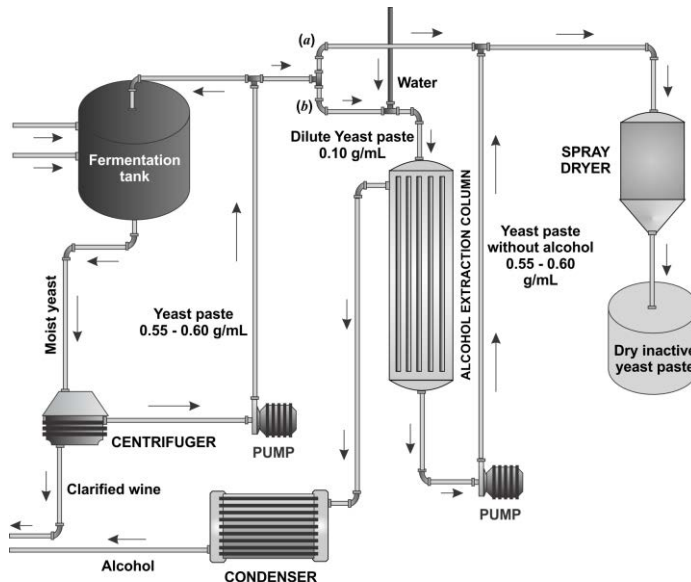


Figura 5.1 - Esquema do processo produtivo de levedura seca
Fonte: Autora, 2014.

Embora algumas operações unitárias da indústria sucroenergética tenham sido relatadas, os processos principais para obtenção dos

subprodutos bem como as características dos materiais diferem de uma indústria para outra e a literatura disponível é bastante limitada. Por exemplo, a concentração de massa das soluções de levedura podem afetar a decantação e a centrifugação. A alta viscosidade também limita o escoamento, interferindo no projeto de sistemas como tubulações, bombas, trocadores de calor, dentre outros (KHARE; NIRANJAN, 1999; ESPINOSA-SOLARES et al., 2002; DLUGOGORSKI; SCHAEFER; KENNEDY, 2007; SENAPATI; MISHRA, 2012).

Portanto, o estudo das propriedades reológicas destes materiais podem fornecer informações sobre os efeitos dinâmicos, a transferência de massa e calor nos equipamentos bem como na cinética de crescimento celular e fermentação, tornando-se um pré-requisito para otimização de projeto e processo (MINIM et al., 2002; MINIM et al., 2009; YU et al., 2010; ASTOLFI FILHO et al., 2010).

Após uma extensa revisão da literatura, ficou evidente a falta de estudos a respeito do comportamento reológico do creme de levedura da indústria sucroenergética. Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento reológico deste material como uma função da concentração em massa e temperatura, contribuindo com dados experimentais para aplicação no processo de controle, projeto industrial e modelagem.

5.4 Material e Métodos

5.4.1 Material

O creme de levedura *Saccharomyces cerevisiae* foi adquirido na indústria sucroenergética em São José do Rio Preto/SP. As amostras com concentração em torno de $0,70\text{g g}^{-1}$, graduação alcoólica de $7,21^\circ\text{GL}$, viabilidade celular de 91%, concentração de levedura de $4,08 \times 10^8$ células mL^{-1} e poder de floculação $\leq 20\%$ foram obtidas de uma mesma batelada após os processos fermentativo e de centrifugação.

5.4.1.1 Preparação da amostra

A preparação da amostra foi feita com base no peso seco por volume ($p v^{-1}$, %), tomando a concentração inicial do creme de levedura como referência. Assim, a partir da amostra original foram realizadas diluições com água destilada para obter as diferentes amostras nas concentrações de 0,05; 0,15; 0,25; 0,35; 0,45; 0,55 e 0,64g mL⁻¹. Todos os tubos foram misturados em vórtex (V1 Plus, Boeco, Hamburg, Germany) para assegurar a correta solubilização, sendo levados rapidamente ao reômetro para serem efetuadas as análises experimentais. Também para assegurar a mínima alteração das amostras, estas foram mantidas e preparadas a $10 \pm 3^\circ\text{C}$.

5.4.2 Determinação do comportamento reológico

Os ensaios reológicos em cisalhamento foram conduzidos em um reômetro de tensão controlada, modelo AR-2000 EX (TA Instruments, New Castle, USA), utilizando geometria de cilindros concêntricos. Os testes foram realizados em triplicata, com Gap de 5920 μm e taxa de deformação de 1 a 315,5 s⁻¹, em diferentes temperaturas de 20 a 80 °C. O procedimento experimental foi testado pelo estudo de etilenoglicol e clorobenzeno (POLIZELLI et al., 2003). Logo após a diluição foi realizada a medida reológica de cada amostra e os dados foram analisados pelo software Rheology Advantage.

5.4.3 Modelagem matemática e análise estatística

As análises estatísticas e matemáticas foram realizadas usando as funções do Programa Matlab versão 7.1 (The MathWorks Inc., Natick, MA, USA). Os dados experimentais da tensão de cisalhamento versus taxa de deformação foram ajustados nos modelos de Newton (Equação 5.1), Lei da Potência (Equação 5.2), Herschel-Bulckley (Equação 5.3) e Bingham (Equação 5.4) para todas as condições de temperatura e concentração.

$$\tau = \mu\gamma \quad \text{Equação 5.1}$$

$$\tau = k\gamma^n \quad \text{Equação 5.2}$$

$$\tau = \tau_0 + k\gamma^n \quad \text{Equação 5.3}$$

$$\tau = \tau_0 + \eta_b\gamma \quad \text{Equação 5.4}$$

onde τ é a tensão de cisalhamento (Pa), γ é a taxa de deformação (s^{-1}), τ_0 é a tensão de cisalhamento inicial (Pa), μ é a viscosidade de Newton (Pa·s), n é o índice de comportamento do fluido (adimensional), k e η_b são os índices de consistência do fluido (Pa·s) (STEFFE, 1996; GENOVESE; LOZANO; RAO, 2007; BERNARDI et al., 2009; FLAUZINO et al., 2009). Os parâmetros foram obtidos a partir de cada um dos modelos acima citados pela função “*nlinfit*”, a qual usa o algoritmo Gauss-Newton com as modificações de Levenberg-Marquardt para validar a interação dos valores experimentais e recalculando o ajuste da modelagem não linear, considerando uma opção robusta de ajuste.

Uma vez conseguido o melhor modelo, a partir dos parâmetros obtidos foi realizado um estudo do efeito da temperatura pela relação tipo-Arrhenius, como mostrado na Equação 5.5 (TELIS-ROMERO et al., 2001).

$$\mu, k, \eta_b, \tau_0 = A_0 \exp\left(\frac{E_a}{R(T + 273.15)}\right) \quad \text{Equação 5.5}$$

onde A_0 é uma constante empírica, E_a é a energia de ativação ($J \text{ mol}^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura ($^{\circ}\text{C}$) (SARAVACOS, 1970; KHALIL et al., 1989).

Como a relação tipo-Arrhenius mostrou uma correlação estatística ruim, foi realizada uma correção estatística para determinar o efeito das variáveis nos parâmetros por uma análise multivariável de variância usando a

função “anovan”, com $\alpha = 95\%$. Após a verificação da significância das variáveis, os modelos correspondentes de ajuste foram construídos usando o método de regressão passo a passo ou a função “*stepwisefit*”. A função *stepwisefit* foi construída pela adição ou retirada dos termos do modelo após avaliação de um teste de significância ($p < 0.05$) (CEVIK, 2007).

O coeficiente ajustado de determinação (R^2_{adj}) Equação (5.6) e o erro relativo de significância (MRE) Equação (5.7) foram usados para avaliar o ajuste e a sensibilidade da modelagem, respectivamente.

$$R^2_{adj} = 1 - \left(\frac{m-1}{m-m_p} \right) (1-R^2) \quad \text{Equação 5.6}$$

$$MRE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^m \frac{|Y_i - Y_i^*|}{Y_i^*} \quad \text{Equação 5.7}$$

Onde R^2 é o coeficiente de determinação entre os valores estimados e experimentais pelo modelo correspondente, Y e Y^* representa os valores estimados e experimentais, respectivamente, m é o número de valores experimentais, e m_p é o número de parâmetros dos modelos.

5.5 Resultados e Discussão

5.5.1 Comportamento reológico do creme de levedura

A tensão de cisalhamento em diferentes taxas de deformação para o creme de levedura nas concentrações de 0,15; 0,25; 0,35; 0,45; 0,55 e 0,64g mL⁻¹ nas temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80°C foram determinadas experimentalmente e os resultados são demonstrados na Figura 5.2. Nesta figura, os valores de τ iniciaram na faixa de 0,109 a 43,440 Pa para $x = 0,15$ g mL⁻¹ e houve um aumento gradual até valores de τ de 8,484 a 808,111 para $x = 0,64$ g mL⁻¹. A temperatura também demonstrou uma influência nos resultados

experimentais, visto que a cada nível de concentração de massa, a tensão de cisalhamento diminuiu com o aumento da temperatura na faixa de taxa de deformação estudada. Este comportamento foi relatado para produtos como caldos de fermentação de *Saccharomyces cerevisiae* (MALINNOWSKI; LAFFORGUE; GOMA, 1987), sucos e purês de frutas (SARAVACOS, 1970), suco de abacaxi concentrado (CABRAL et al., 2010), suco de banana clarificado (KHALIL et al., 1989) e suspensão de fungo filamentososo (METZ; KOSSEN; VAN SUIJDAM, 1979).

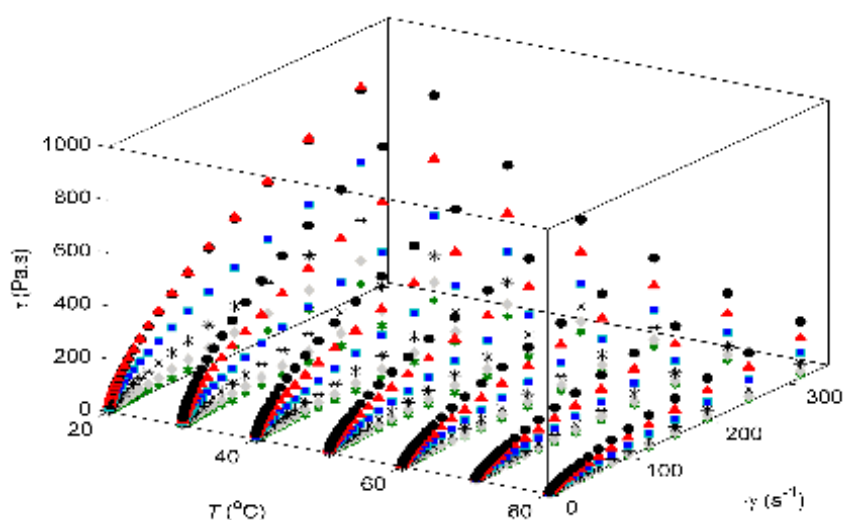


Figura 5.2 - Valores experimentais da tensão de cisalhamento do creme de levedura como função da temperatura e taxa de deformação para as diferentes concentrações de massa de 0.15(★), 0.25(◆), 0.35(*), 0.45(■), 0.55(▲) e 0.64(●) g mL⁻¹.

Fonte: Autora, 2014.

Isto pode ser atribuído ao acúmulo de biomassa ou à biossíntese de produtos (polissacarídeos extracelulares, moléculas de proteínas, dentre outros) conduzindo à alteração contínua das propriedades reológicas do meio, produzindo um aspecto mais homogêneo em altas concentrações (PAZOUKI; PANDA, 2000; ONISCU et al., 2002). Devido a isso, o uso de modelos empíricos e teóricos para correlacionar o comportamento reológico do creme de levedura é, sem dúvida, uma importante ferramenta para caracterizar este material.

5.5.2 Resultados da modelagem reológica

A tensão de cisalhamento experimental do creme de levedura foi ajustada nos modelos de Newton, Lei da Potência, Herschel-Buckley e Bingham em diferentes temperaturas e concentrações. Na modelagem, foi observado um desempenho estatístico ruim para os modelos de Newton (com $R^2_{adj} \geq 0,962$, $MRE \leq 54,784\%$) e Bingham (com $R^2_{adj} \geq 0,961$, $MRE \leq 47,540\%$). O modelo de Herschel-Buckley mostrou boa acurácia com o $R^2_{adj} \geq 0,957$, mas em concentrações de massa acima de 35g mL^{-1} o parâmetro estatístico MRE mostrou valores de $48,273\%$, indicando baixa acurácia do modelo. Dessa forma, o modelo da Lei da Potência mostrou a melhor precisão para descrever o comportamento reológico do creme de levedura. A validação estatística e os resultados dos parâmetros obtidos neste modelo são mostrados nas Tabelas 5.1 e 5.2, respectivamente.

Na Tabela 5.1, os valores de $R^2_{adj} \geq 0,999$ e $MRE \leq 3,400\%$ demonstram a precisão do modelo Lei da Potência, observado graficamente em uma distribuição normal entre os dados experimentais e calculados da Figura 5.3.

Tabela 5.1 - Validação estatística do modelo Lei da Potência

T (°C)	Parâmetros	x (g mL ⁻¹)					
		0,15	0,25	0,35	0,45	0,55	0,64
20	R^2_{adj}	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	MRE (%)	0,905	0,092	0,868	0,817	0,791	0,791
30	R^2_{adj}	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	MRE (%)	1,213	1,189	1,113	1,065	1,036	0,979
40	R^2_{adj}	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	MRE (%)	1,588	1,459	1,391	1,347	1,278	1,241
50	R^2_{adj}	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	MRE (%)	1,931	1,842	1,738	1,656	1,576	1,537
60	R^2_{adj}	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	MRE (%)	1,976	1,885	1,774	1,696	1,65	1,632
70	R^2_{adj}	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	MRE (%)	2,874	2,686	2,531	2,427	2,363	2,277
80	R^2_{adj}	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	MRE (%)	3,400	3,171	3,019	2,954	2,812	2,711

Fonte: Autora, 2014.

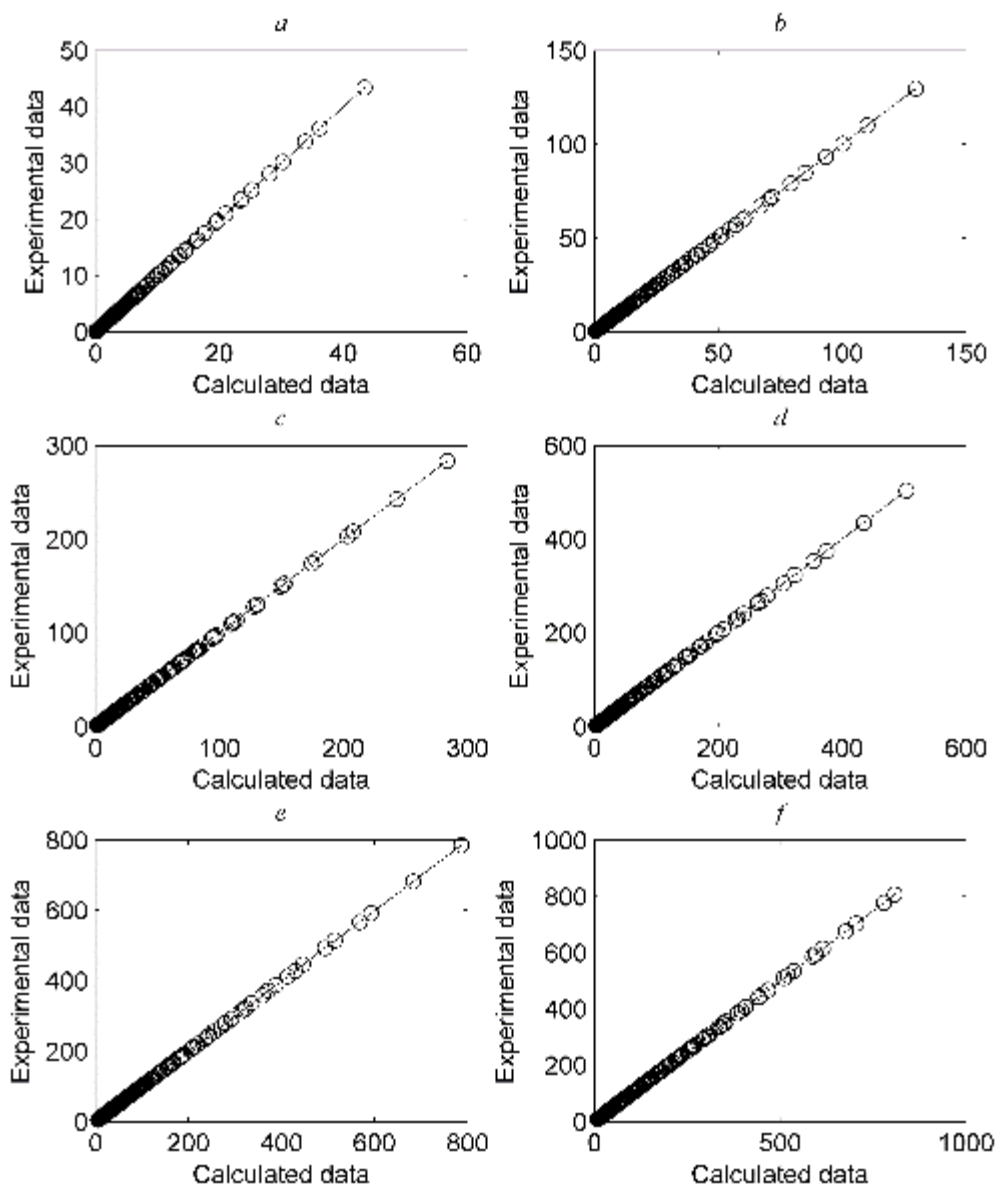


Figura 5.3 - Distribuição normal entre os dados experimentais e calculados da tensão de cisalhamento obtidos pelo modelo da Lei da Potência para as concentrações de 0.15 (a), 0.25 (b), 0.35 (c), 0.45 (d), 0.55 (e) e 0.64 (f) g mL⁻¹.

Fonte: Autora, 2014.

Os dados da Tabela 5.2 demonstram o aumento do índice de consistência do fluido (k), do modelo da Lei da Potência, em relação ao aumento da concentração celular, para cada temperatura testada. Também, a diminuição gradual em relação ao aumento da temperatura para cada concentração de massa analisada. Adorno (1997), Rao (1999) e Cabral (2000), relataram que a viscosidade aumenta com o aumento da concentração de sólidos solúveis ou

insolúveis para um determinado fluido e isso se deve a diversos aspectos, como o aumento do atrito entre as moléculas pelo aumento da interação molecular, formato das partículas, efeitos eletroviscosos, entre outros. Além disso, a faixa de índice de comportamento do fluido (η) de 0,801 a 0,585 mostrou um comportamento pseudoplástico. Estes resultados são similares aos produtos relatados por Mechetti, Gómez-Lopes e Balella (2011); Senapati e Mishra (2012) para melaços de cana-de-açúcar, produtos de combustão do carvão e soluções binárias e ternárias de etilenoglicol, fosfato de sódio e água (TELIS-ROMERO et al., 2004) e pasta de levedura com umidade de 73,75% (BURJAILI, 1996).

Tabela 5.2 - Resultados dos parâmetros do modelo da Lei da Potência

Parâmetros	T (°C)	x (g mL ⁻¹)					
		0,15	0,25	0,35	0,45	0,55	0,64
k (Pa·s)	20	0,466	2,136	5,956	12,685	23,178	23,203
	30	0,337	1,565	4,327	9,223	16,854	26,616
	40	0,249	1,167	3,209	6,849	12,56	19,818
	50	0,188	0,880	2,435	5,204	9,539	15,067
	60	0,144	0,679	1,875	4,016	7,363	11,645
	70	0,113	0,532	1,476	3,155	5,793	9,186
	80	0,089	0,424	1,176	2,521	4,643	7,342
	η (-)	20	0,788	0,713	0,671	0,639	0,612
30		0,801	0,722	0,669	0,633	0,611	0,592
40		0,791	0,712	0,67	0,637	0,607	0,591
50		0,788	0,717	0,667	0,633	0,610	0,586
60		0,799	0,714	0,664	0,633	0,607	0,590
70		0,789	0,713	0,665	0,631	0,605	0,585
80		0,787	0,711	0,662	0,631	0,602	0,585

Fonte: Autora, 2014.

Poucos estudos têm quantificado a influência do acúmulo de biomassa na reologia do caldo de fermentação (DHILLON et al., 2013;

MADIREDDI et al., 2012). A área natural do microrganismo e a sua temperatura desempenham um papel significativo em qualquer estudo do comportamento reológico de suspensões biológicas, embora haja dificuldade para quantificar. Assim, foi realizado um estudo do efeito da temperatura e da concentração de massa nos parâmetros reológicos do modelo da Lei da Potência (k e η).

Primeiro, o teste de significância foi realizado para determinar o efeito das variáveis relativas nos parâmetros e os resultados são mostrados na Tabela 5.3. O efeito da concentração de massa foi superior ao da temperatura em ambos os parâmetros (k e n), indicando que a construção de um modelo com base na concentração de massa ou ambos podem ser viáveis.

Tabela 5.3 - Resultados do teste de significância das variáveis temperatura e concentração de massa nos parâmetros do modelo Lei da Potência

Parâmetros	Variáveis	<i>S.S.</i>	<i>d.f.</i>	<i>F</i>	<i>p</i> (<0.05)
<i>k</i> (Pa·s)	<i>x</i> (g mL ⁻¹)	1380	5	26,889	3,067×10 ⁻¹⁰
	<i>T</i> (°C)	379	6	6,164	2,681×10 ⁻⁴
	Erro	307	30	---	---
	Total	2066	41	---	---
<i>n</i> (-)	<i>x</i> (g mL ⁻¹)	0,197	5	2163,600	2,077×10 ⁻³⁷
	<i>T</i> (°C)	0,000	6	3,579	0,008
	Erro	0,001	30	---	---
	Total	0,198	41	---	---

Fonte: Autora, 2014.

Dessa forma, os valores de índice de comportamento do fluido foram testados inicialmente utilizando uma equação do Tipo-Arrhenius, a qual demonstrou uma correlação estatística ruim ($R^2_{adj} = 0,001$ e $MRE = 87,036\%$). Em seguida foi proposto um modelo feito passo a passo pela função stepwisefit, obtendo um modelo polinomial como uma função da concentração de massa e da temperatura (Equação 5.8), com valores de $R^2_{adj} = 0,993$ e $MRE = 0,633\%$. A Figura 5.4 demonstra a correlação entre os dados experimentais e calculados de η pelo modelo polinomial.

$$\eta = 0.914 - 0.927x + 0.697x^2 - 3.749 \times 10^{-4}xT \quad \text{Equação 5.8}$$

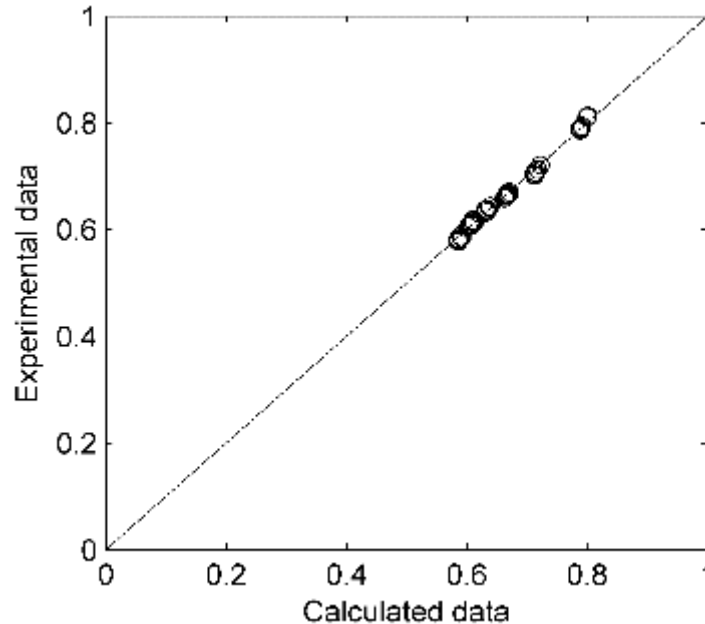


Figura 5.4 - Distribuição normal entre os dados calculados e experimentais do índice de comportamento do fluido pelo modelo polinomial como uma função da concentração de massa e da temperatura

Fonte: Autora, 2014.

Para o índice de consistência do fluido, uma equação do tipo-Arrhenius foi obtida para cada concentração de massa com boa acurácia dos resultados, conforme demonstrado na Tabela 5.4. A Figura 5.5 mostra a correlação experimental e calculada dos dados de k pela equação do tipo Arrhenius. Da Tabela 4.4, a energia de ativação foi calculada na faixa de 2770 a 2858 J mol⁻¹, mostrando baixa variação para todas as concentrações de massa estudadas. Os resultados obtidos para a E_a pode ser atribuído aos componentes presentes no creme de levedura tais como proteínas, açúcares e minerais, o qual em altas temperaturas demonstra-se uma solução simples como o caldo de cana-de-açúcar (ASTOLFI FILHO, 2011). Um comportamento similar foi observado para melaços de cana-de-açúcar (MECHETTI; GÓMEZ-LOPES; BALELLA, 2011) e farelo de arroz (ANTUNES; LANZA; HENSE, 2013). Segundo Gabas, Menezes e Telis-Romero (2012), a energia de ativação indica a dependência da

viscosidade de um fluido em função da temperatura: fluidos com alta energia de ativação apresentam grande variação da viscosidade em função da temperatura e vice-versa. Para o creme de levedura, houve baixa variação do índice de consistência em relação à temperatura, sendo confirmado este comportamento pelos baixos valores de energia de ativação do material, em todas as concentrações analisadas.

Tabela 5.4 - Efeito da temperatura no índice de consistência do fluido do modelo Lei da Potência

x (g mL ⁻¹)	k_0 (Pa·s)	E_a (J mol ⁻¹)	R^2_{adj}	MRE (%)
0,15	$2,707 \times 10^{-5}$	2858	0,999	0,363
0,25	$1,551 \times 10^{-4}$	2794	0,999	0,228
0,35	$4,004 \times 10^{-4}$	2816	0,999	0,367
0,45	$8,847 \times 10^{-4}$	2805	0,999	0,341
0,55	$1,660 \times 10^{-3}$	2797	0,999	0,353
0,64	$2,855 \times 10^{-3}$	2770	0,999	0,293

Fonte: Autora, 2014.

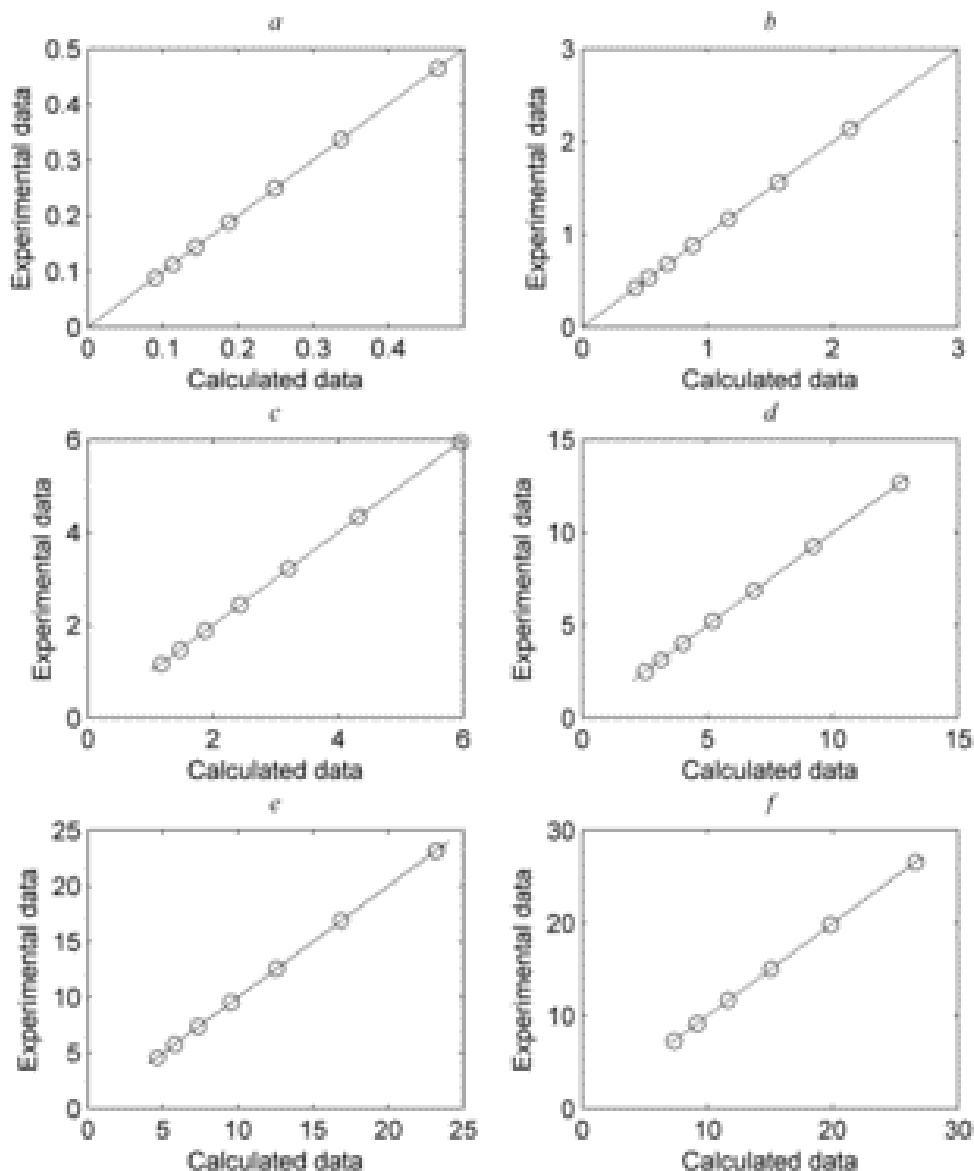


Tabela 5.5 - Distribuição normal entre os dados experimentais e calculados do índice de consistência do fluido, da Lei da Potência, nas concentrações de 0.15 (a), 0.25 (b), 0.35 (c), 0.45 (d), 0.55 (e) e 0.64 (f) g mL⁻¹.

Fonte: Autora, 2014.

No processamento industrial, observa-se que o creme de levedura sujeito a todos os processos terá comportamento de fluido, mesmo quando exposto às elevadas temperaturas tais como na extração de álcool (90°C) e na secagem em spray dryer ($\geq 100^\circ\text{C}$), como demonstrado na Figura 5.1. Aos níveis industriais, por outro lado, o projeto de bombas e tubulações para este material pode manter as mesmas características e requisitos para o caldo

fermentado a baixas e elevadas concentrações, embora no caso do cálculo da potência de bombas este deve considerar apenas as elevadas concentrações.

Estes resultados são coerentes com aqueles observados na indústria sucroenergética e pode ser usado para fornecer dados suplementares aos existentes na literatura. Embora alguns autores tenham determinado as propriedades reológicas do creme de levedura, o uso de procedimentos estatísticos e modelagem matemática para correlacionar o efeito da temperatura e concentração de massa tem sido raramente abordados.

5.6 Conclusão

Um estudo reológico do creme de levedura a diferentes concentrações de massa e temperatura foi realizado. Os resultados experimentais mostram um aumento da tensão de cisalhamento com o aumento da concentração de massa em todas as taxas de deformação e temperaturas estudadas. Quatro modelos reológicos foram testados, Newton, Lei da Potência, Herschel-Buckley e Bingham, demonstrando que o modelo da Lei da potência foi o que apresentou os melhores resultados de ajuste. Os parâmetros obtidos pelo modelo da Lei da Potência descreveram um comportamento pseudoplástico nas concentrações de massa de 0,15 a 0,64g mL⁻¹ do creme de levedura e, pelo modelo Tipo-Arrhenius e aproximação estatística, foi possível estudar o efeito da temperatura e concentração de massa nos parâmetros k e η , respectivamente. Por fim, o conhecimento do comportamento reológico do creme de levedura fornece informações importantes no projeto e construção de equipamentos, bem como para o controle de sistemas na indústria sucroenergética.

5.7 Referências

ADORNO, R. A. C. **Reologia de sucos de frutas tropicais**: Manga, maracujá, mamão e goiaba. 1997. 178f. Dissertação (Mestrado Engenharia e Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas - Unicamp. Campinas. 1997.

ANTUNES, S. A.; LANZA, M.; HENSE, H., Rheological properties of rice bran (*Oryza sativa L.*) oils processing and soaptack distillation residue. **Industrial Crops and Products**, n.46, p. 111-116, 2013.

ASTOLFI FILHO Z, et al. Thermophysical properties of industrial sugar cane juices for the production of bioethanol. **J Chem Eng Data**, n.55, p. 1200-1203, 2010.

ASTOLFI FILHO, Z. **Propriedades reológicas e termofísicas de caldos de cana utilizados no processo de obtenção de biotanol**. 2011. 143 f. Tese (Doutorado-Engenharia e Ciências de Alimentos). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. São José do Rio Preto. 2011.

BALAT, M.; BALAT, H. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. **Appl Energ**, n.86, p. 2273-2282, 2009.

BERNARDI, M. et al. Forced convection to laminar flow of liquid egg yolk in circular and annular ducts. **Braz. J. Chem. Eng.**, v.26, n.2, p. 287-298, 2009.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Cana-de-açúcar**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>>. Acesso em: 15 dez. 2014.

BURJAILI, M. M.; **Desenvolvimento de um secador rotatório com recheio de inertes** 1996. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas - Unicamp. Campinas. 1996.

CABRAL, R. A. F. et al. Non-newtonian flow and pressure drop of pineapple juice in a plate heat exchanger. **Braz. J. Chem. Eng.**, v.27, n.4, p. 563-571, 2010.

CABRAL, R. A. F. **Influência da temperatura e fração de água nos parâmetros reológicos do extrato de café**. 2000. Dissertação (Mestrado em

Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. São José do Rio Preto. 2000.

CEVIK, A., Unified formulation for web crippling strength of cold-formed steel sheeting using stepwise regression. **Journal of Constructional Steel Research**, v.63, n.10, 1305-1316, out., 2007.

CHIANG, L.C. et al. D-Xylose fermentation to ethanol by *Saccharomyces cerevisiae*. **Appl Environ Microb**, n.42, p. 284-289, 1981.

CORTEZ, L.; MAGALHÃES, P.; HAPPI, J. Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização. **Rev Bras Energia**, n.2, p.1-17, 1992.

DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energ Convers Manage**, n.49, p. 2106-2116, 2008.

DHILLON, G. S. et al. Rheological studies during submerged citric acid fermentation by *Aspergillus niger* in stirred fermentor using apple pomace ultrafiltration sludge. **Food and Bioprocess Technology**, v.6, n.5, 1240-1250, 2013.

DLUGOGORSKI, B. Z.; SCHAEFER, T. H.; KENNEDY, E. M., Pressure-loss correlations for desingning foam proportioning systems. **Fire Technology**, v.43, n.2, p.123-144, 2007.

ENSINAS, A. V. **Integração térmica e otimização termoeconômica aplicadas ao processo de produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar**. 2008. 207p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas - Unicamp. Campinas. 2008.

ESPINOSA-SOLARES, T. et al. Mixing time in rheologically evolving model fluids by hybrid dual mixing systems. **Chemical Engineering Research and Desing**, v.80, n.8, p. 817-823, 2002.

FLAUZINO, R. D. et al. Flow properties and tube friction factor of milk cream: influence of temperature and fat content. **Journal of Food Process Engineering**, v.33, n.5, p. 820-836, 2009.

GABAS, A. L.; MENEZES, R. S.; TELIS-ROMERO, J. **Reologia na indústria de biocombustíveis**. Lavras: INDI, 2012.

GENOVESE, D. B.; LOZANO, J. E.; RAO, M. A., The rheology of colloidal and noncolloidal food dispersions. **Journal of Food Science**, v.72, n.2, 11-20, 2007.

INGLEDEW, W. M.; BELLISSIMI, E. Active dry, high-alcohol yeast: the new yeast on the block. **Ethanol Producer Magazine**, 2003. Disponível em: <<http://ethanolproducer.com/articles/1270/active-dry-high-alcohol-yeasts-the-new-yeasts-on-the-block>>. Acesso em: 7 out. 2014.

KHALIL, K. E. et al. Rheological behavior of clarified banana juice: effect of temperature and concentration. **Journal of Food Engineering**, v.10, n.3, p. 231-240, 1989.

KHARE, A. S.; NIRANJAN, K., An experimental investigation into the effect of impeller design on gas hold-up in a highly newtonian liquid. **Chemical Engineering Science**, v.54, n.8, 1093-1100, 1999.

KOLFSCHOTEN, R. C.; BRUINS, M. E.; SANDERS, P. M. Opportunities for small-scale biorefinery for production of sugar and ethanol in the Netherlands. **Biofuel Bioprod Bior**, n.8, p. 475-486, 2014.

MADIREDDI N. et al. Effect of carbon dioxide on the rheological behavior of submerged cultures of *Chlorella minutissima* in stirred tank reactors. **Eng Life Sci**, n.12, p. 529-533, 2012.

MALINNOWSKI, J.; LAFFORGUE, C.; GOMA, G. Rheological behavior of high density continuous cultures of *saccharomyces cerevisiae*. **Journal of Fermentation and Technology**, v.65, n.3, p. 319-323, 1987.

MECHETTI, M.; GÓMEZ-LOPES, A.; BALELLA, A. Propiedades reológicas de melados de caña de azúcar. **Investigación y Desarrollo**, n.33, p. 1-8, 2011.

METZ, B.; KOSSEN, N. W. F.; VAN SUIJDAM, J. C. The rheology of mold suspensions. **Advances in Biochemical Engineering**, v.11, p. 103-156, 1979.

MINIM, L. A. et al. Influence of temperature and water and fat contents on the thermophysical properties of milk. **J Chem Eng Data**, n.47, p. 1488-1491, 2002.

MINIM, L. A. et al. Thermophysical properties of lemon juice as affected by temperature and water content. **J Chem Eng Data**, n.58, p. 2269-2272, 2009.

ONISCU, C. et al. Modeling of mixing in stirred bioreactors 2. Mixing time for non-aerated broths. **Biochem Eng J**, n.12, p. 61-69, 2002.

PAZOUKI, M.; PANDA, T. Understanding the morphology of fungi. **Bioproc Biosyst Eng**, n.22, p. 127-143, 2000.

POLIZELLI, M. A. et al. Friction losses in valves and fittings for power-law fluids. **Braz. J. Chem. Eng.**, v.20, n.4, p. 455-463, 2003.

RAO, M. A. R. **Rheology of fluid and semisolid foods**. Gaithersburg Maryland: Aspen Publication, 1999.

RESTMAC. **Bioethanol production and use**. European Biomass Industry Association. Disponível em: <http://www.erec.org/fileadmin/erec_docs/Projcet_Documents/RESTMAC/Brochure5_Bioethanol_low_res.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2014.

SARAVACOS, G. D. Effect of temperature on viscosity of fruit juices and purées. **Journal of Food Science**, v.35, n.2, p. 122-125, 1970.

SENAPATI, P. K.; MISHRA, B. K. Desing considerations for hydraulic backfilling with coal combustion products (CCPs) at high solids concentrations. **Powder Technology**, v.229, p. 119-125, 2012.

STEFFE, F. L. **Rheological methods in food process engineering**. Freeman Press: East Lansing, 1996.

TELIS-ROMERO, J. et al. Dynamic viscosity of binary and ternary mixtures containing poly (ethylene glycol), potassium phosphate, and water. **J Chem Eng Data**, n.49, p. 1340-1343, 2004.

TELIS-ROMERO, J. et al. Rheological properties and fluid dynamics of coffe extract. **Journal of Food Process Engineering**, v.24, n.4, p. 217-230, 2001.

UNICA - União da Indústria da Cana-de-Açúcar. **Estimativa de safra 2014/2015**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/download.php?idSecao=17&id=27656310>>. Acesso em: 2 mai. 2014.

YU, L., et al. Rheological property of self-flocculating yeast suspension. **Biochemical Engineering Journal**, v.52, n.1, p. 50-54, 2010.

6 CAPÍTULO

COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO PROCESSO FERMENTATIVO PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL

6.1 Resumo

Neste capítulo é demonstrado o comportamento reológico da fermentação de *Saccharomyces cerevisiae* SA-1 em mosto de composição química definida a 32 e 38°C. É bastante limitada à literatura que trate sobre o comportamento reológico de fermentações para a produção de bioetanol para o projeto e otimização das operações unitárias envolvidas no seu processamento. O presente trabalho teve, portanto, como objetivo estudar o comportamento reológico da fermentação de *Saccharomyces cerevisiae* SA-1 a 32 e 38°C, usando um reômetro de cilindros concêntricos. Os resultados experimentais foram ajustados em quatro modelos reológicos. Foram também analisados o pH, a porcentagem de sólidos solúveis totais (°Brix), a acidez sulfúrica, o etanol e a porcentagem de levedo nos processos fermentativos. Modelos com termos de segunda e terceira ordem para o fator tempo (t), de primeira ordem para o fator temperatura (T) e a combinação destes foram construídos para predizer o comportamento dos dados experimentais. Para o cálculo dos parâmetros de fermentação foram determinados os açúcares redutores inicial e final. A lei da Potência apresentou a melhor acurácia mostrando

um comportamento pseudoplástico a partir da primeira hora de fermentação para ambas as temperaturas. Também, a dependência do índice de comportamento do fluido obtido na Lei da Potência em relação à temperatura e ao tempo de fermentação, foi modelado pelo modelo quadrático.

Palavras-chave: Modelagem. Modelo da Lei da Potência. Comportamento pseudoplástico. Reologia. Fermentação.

6.2 Abstract

In this chapter, the rheological behavior of *Saccharomyces cerevisiae* SA-1 fermentation in chemical composition must set at 32 and 38°C. The literature that deals with the rheological behavior of fermentation for the production of bioethanol for the design and optimization of unit operations involved in processing is very limited. The objective of the present work was therefore to study the rheological behavior of *Saccharomyces cerevisiae* SA-1 fermentation at 32 and 38°C, using a concentric cylinder rheometer. The experimental results were adjusted in four rheological models. The pH, percentage of total soluble solids (°Brix), sulfuric acid, ethanol and the percentage of yeast in the fermentation processes were also analyzed. Models with terms of second and third order for the factor time (t), the first order for the factor temperature (T) and the combination of these factors was constructed to predict the behavior of the experimental data. To calculate the fermentation parameters, initial and final reducing sugars were determined. The power law presented the best accuracy showing a pseudoplastic behavior from the first hour of incubation for both temperatures. The dependence of the fluid behavior index obtained in the Power Law in relation to temperature and fermentation time was also modeled by the quadratic model.

Keywords: Modeling. Power law model. Pseudoplastic behavior. Rheology. Fermentation.

6.3 Introdução

Atualmente a produção de biocombustíveis é feita industrialmente por processos de fermentação de *Saccharomyces cerevisiae* em batelada alimentada ou de forma contínua. Os fatores que consagram esse microrganismo como o mais indicado para o processo produtivo resultam do fato dele reunir os atributos desejados como a capacidade de transformação rápida de açúcares em etanol, alta tolerância à pressão osmótica e às variações de temperatura, e atividade celular em ambiente ácido. Diversas são as linhagens de *S. cerevisiae* que são utilizadas como inóculo para o início das safras brasileiras, dentre as quais se encontra a *Saccharomyces cerevisiae* SA-1 (LIMA et al., 2002).

Na produção de etanol em indústrias, conforme Ensinas (2008), o processo fermentativo inicia-se com o preparo do mosto líquido açucarado a partir de diluição do xarope ou dos méis com a água, ou ainda, a partir do caldo misto, atingindo concentração na faixa de 14 a 26°Brix. A temperatura deve ser mantida abaixo de 34°C para que sejam atingidos maiores rendimentos de fermentação (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001). Entretanto em diversos processos industriais, dependendo a linhagem de *S. cerevisiae* utilizada, pode-se chegar a temperaturas de 38°C nas fermentações. A fermentação ocorre em tanques (dornas), onde o mosto é misturado com o pé-de-cuba na proporção de 2:1, respectivamente. Após um período de 4 a 12 horas, a fermentação termina, o vinho fermentado é centrifugado gerando dois produtos finais, o vinho delevurado de teor alcoólico entre 7 e 10%, (ASTOLFI FILHO, 2011) e o creme de levedura. Parte deste último será tratada quimicamente com ácido sulfúrico para reutilização no processo e o excedente é destinado à ração animal ou sofre tratamentos para ser incorporado na alimentação humana (YAMADA et al., 2002).

As propriedades reológicas afetam a performance de transferência de massa e calor e a hidrodinâmica de biorreatores bem como a cinética de crescimento celular e a fermentação, tornando-se pré-requisito para o projeto e otimização de processo. Malinowski, Lafforgue e Goma (1987) determinaram o comportamento reológico de culturas de *Saccharomyces*

cerevisiae 70-13 em um processo de fermentação contínua feito em fermentador de capacidade de 2L (S.G.I. Setric, Toulouse, France) com unidade de microfiltração por membrana para reciclo da biomassa a 30°C e o pH de 3,8. As medidas reológicas sugeriram que o Modelo de Ostwald-de-Waele (Lei da Potência) é aplicável, e há um comportamento pseudoplástico para as concentrações acima de 75g L⁻¹. O índice de consistência (k) e a viscosidade aparente aumentaram sistematicamente com o aumento da concentração.

Gabas, Menezes e Telis-Romero (2012) determinaram o comportamento reológico, em taxas de deformação de 0 a 150s⁻¹, de dez fluidos modelos compostos por sacarose, etanol, células de levedura e água. Em todas as amostras observou-se comportamento Newtoniano e o aumento da viscosidade com o aumento da concentração de células de leveduras. Yu et al. (2010) utilizaram o monitoramento on-line e a técnica de caracterização de flocos de leveduras por laser FBRM (*Focused Beam Reflectance Measurement*) para medição das propriedades reológicas de suspensões de leveduras floculantes. Concluíram que essas suspensões apresentam comportamento de fluido não newtoniano devido à morfologia dos flocos de leveduras.

Após uma extensa revisão da literatura, ficou evidente a falta de estudos a respeito do comportamento reológico de fermentações de *Saccharomyces cerevisiae*. Dessa forma, o presente trabalho tem por objetivo avaliar o comportamento reológico de caldos de fermentações de *Saccharomyces cerevisiae* SA-1 nas temperaturas de 32 e 38°C de 0 a 10 horas, contribuindo com dados experimentais para aplicação no processo de controle, projeto industrial e modelagem.

6.4 Material e Métodos

6.4.1 Material

6.4.1.1 Microrganismo

As fermentações foram conduzidas com a levedura *Saccharomyces cerevisiae* SA-1, adquirida seca da empresa LNF Latino Americana de Bento Gonçalves/RS.

6.4.1.2 Meio fermentativo

O meio básico de fermentação utilizado, de acordo com TOSETTO (2008), foi composto por: Sacarose ($150,0\text{g L}^{-1}$), Extrato de levedura ($6,0\text{g L}^{-1}$), Fosfato diácido de potássio ($5,0\text{g L}^{-1}$), Cloreto de Amônia ($5,0\text{g L}^{-1}$), Cloreto de potássio ($1,0\text{g L}^{-1}$) e Sulfato de Magnésio ($1,0\text{g L}^{-1}$).

6.4.2 Condução da fermentação

As fermentações foram realizadas a 32 e 38°C, em triplicata. Foram conduzidas por 10 horas em um dissolutor de capacidade total de 3 litros com agitação de 50 rpm e temperatura constante. O creme de levedura foi preparado pela hidratação da levedura *Saccharomyces cerevisiae* SA-1 seca em água destilada na concentração de 30% (p v⁻¹).

Posteriormente, para o início do processo fermentativo, foi realizada a mistura de 2100ml de meio sintético e 900 ml do creme de levedura 30% p v⁻¹, preparado anteriormente. A cada hora, foram analisados os parâmetros de controle: pH, BRIX, acidez sulfúrica e temperatura. Foram coletados 200ml do vinho levedado, o qual foi imediatamente centrifugado por 15 minutos a 1480xg, determinada a concentração de levedo e do sobrenadante foi quantificada a concentração de etanol.

No início e término de cada fermentação foram determinados os açúcares redutores totais (ART) e os açúcares redutores residuais totais (ARRT), respectivamente.

6.4.2.1 Técnicas analíticas

6.4.2.1.1 Determinação de pH

A determinação do pH foi realizada a cada hora com peagâmetro digital diretamente no caldo fermentado.

6.4.2.1.2 Determinação da porcentagem de sólidos solúveis totais

A determinação da porcentagem de sólidos solúveis totais (Brix) foi determinada no caldo fermentado, após centrifugação, por refratômetro (modelo RF30, Extech Instruments, USA).

6.4.2.1.3 Determinação da acidez sulfúrica

A determinação da acidez sulfúrica foi feita de acordo com Silva et al. (2003). A cada hora de fermentação, foram coletados 20ml do caldo fermentado e adicionados 50ml de água destilada para determinação da acidez sulfúrica. Fez-se a titulação com NaOH 0,1N padronizado, até atingir pH de 8,5, anotou-se o volume gasto e procedeu-se ao cálculo de acordo com a Equação 6.1.

Acidez (g H₂SO₄/litro) = V NaOH 0,1N x 0,245 x fator de correção do NaOH 0,1N **Equação 6.1**

6.4.2.1.4 Determinação de Açúcares Redutores Totais (ART) e Açúcares Redutores Residuais Totais (ARRT)

Os açúcares redutores totais foram determinados no tempo zero da fermentação e os açúcares residuais totais no término da mesma de acordo com a metodologia de Somogyi e Nelson adaptada (SILVA et al., 2003). A leitura do ART e ARRT foi feita por espectrofotometria a 535nm.

6.4.2.1.5 Determinação da viabilidade celular

Para a determinação da viabilidade celular (Equação 6.2) foram coletados 10ml de caldo fermentado no início, meio e término da fermentação. Em seguida procedeu-se a coloração com azul de metileno e a contagem em câmara de Neubauer.

Viabilidade celular (%) = (Número de células vivas / Número total de células) x 100

Equação 6.2

6.4.2.1.6 Determinação do etanol

Inicialmente o sobrenadante foi destilado em Microdestilador Kjeldahl. A partir da amostra destilada foi realizada a leitura da densidade em Densímetro Anton Paar. A leitura de densidade foi transformada em concentração alcoólica ($v\ v^{-1}$) (SILVA et al., 2003).

6.4.2.1.7 Determinação da porcentagem de levedo

A cada hora de fermentação foram pipetados 15ml de vinho levedado e adicionados em tubo de centrífuga graduada. O conteúdo foi centrifugado por 15 minutos a 1480 xg, anotado o volume de levedo decantado e

o volume total do tubo, e realizado o cálculo de acordo com a Equação 6.3 (SILVA et al., 2003).

% levedo = 100 (Volume de levedo decantado)/(Volume total do tubo após centrifugação)

Equação 6.3

6.4.2.1.8 Cálculo dos Parâmetros de Fermentação da Produção de Etanol

A partir dos dados da fermentação alcoólica foram determinados o fator de conversão de substrato em etanol (Equação 6.4), a eficiência da fermentação (Equação 6.5) e a produtividade do etanol (Equação 6.6).

$$Y_{P/S} = \left(\frac{P_F - P_0}{S_T - S_R} \right) \quad \text{Equação 6.4}$$

$$\eta_{P(\%)} = \left(\frac{Y_{P/S}}{0,511} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 6.5}$$

$$PR = \frac{P}{t} \quad \text{Equação 6.6}$$

onde $Y_{P/S}$ é o fator de conversão de substrato em etanol, P_f é o produto final (%), P_0 é produto inicial (%), S_T é o substrato total (%), S_r é o substrato residual (%), $\eta_p(\%)$ é a eficiência de fermentação, PR é a produtividade do etanol ($\text{g L}^{-1} \text{h}^{-1}$), P é a produção de etanol total e t é o tempo de fermentação (h).

6.4.3 Estudo da reologia

Os ensaios reológicos em cisalhamento foram conduzidos em um reômetro de tensão controlada, modelo AR-2000 EX (TA Instruments, New Castle, USA), utilizando geometria de cilindros concêntricos. Os testes foram realizados em triplicata, com Gap de 5920 μm e taxa de deformação de 1 a 250,6 s^{-1} a 32 e 38°C. Os resultados foram analisados pelo software Rheology Advantage.

Os dados experimentais da tensão de cisalhamento versus taxa de deformação foram ajustados nos modelos de Newton (Equação 6.7), Lei da Potência (Equação 6.8), Herschel-Bulckley (Equação 6.9) e Bingham (Equação 6.10) para ambas as condições de temperatura.

$$\tau = \mu\gamma \quad \text{Equação 6.7}$$

$$\tau = k\gamma^n \quad \text{Equação 6.8}$$

$$\tau = \tau_0 + k\gamma^n \quad \text{Equação 6.9}$$

$$\tau = \tau_0 + \eta_b\gamma \quad \text{Equação 6.10}$$

onde τ é a tensão de cisalhamento (Pa), γ é a taxa de deformação (s^{-1}), τ_0 é a tensão de cisalhamento inicial (Pa), μ é a viscosidade de Newton (Pa·s), n é o índice de comportamento do fluido (adimensional), k e η_b são os índices de consistência do fluido (Pa·s) (STEFFE, 1996; GENOVESE et al., 2007; BERNARDI et al., 2009; FLAUZINO et al., 2009).

6.4.4 Análise matemática e estatística

Neste capítulo, todas as abordagens matemáticas e estatísticas empregadas no desenvolvimento dos melhores modelos foram realizadas pelas funções do programa Matlab® R2011b (The Mathworks Inc., Natick, MA, USA). Para as análises de regressão usando modelos pré-estabelecidos foram usadas funções “nlinfit” e “nlparci” considerando a alternativa “robust” de análise. A função nlinfit utiliza o algoritmo Gauss-Newton com modificações de Levenberg-Marquardt para mensurar a interatividade dos valores da resposta e recalculá-lo com base nos mínimos quadrados para um modelo não linear, enquanto a função nlparci estima os intervalos de confiança dos parâmetros do ajuste ($\alpha = 95\%$).

Quando não foram usados modelos pré-estabelecidos, sejam teóricos ou empíricos, foi utilizado o método passo a passo pela função “stepwisefit”. Foi estabelecido um modelo, pela melhor combinação dos fatores com base na adição ou exclusão de termos avaliados a partir de um teste de significância ($p < 0,05$) (CEVIK, 2007). Portanto, o modelo estabelecido por um procedimento passo a passo compreende o conjunto de indicadores que tem um importante efeito sobre as variáveis dependentes e que melhor explica a resposta, de acordo com as interações que devem ser consideradas (CHEN et al., 2013; GOODENOUGH; HART; STAFFORD, 2012). Tanto a função nlinfit como a função stepwisefit foram usadas para a modelagem dos compostos formados e consumidos nos caldos fermentados e para os modelos reológicos.

Uma vez estabelecidos os modelos para todos os ensaios experimentais, análises estatísticas foram realizadas empregando as funções “regress”, “regstats” e “lillietest”. As funções “regress” e “regstats” foram empregadas para estimar os parâmetros na regressão e realizar um diagnóstico estatístico para os modelos e, a função “lillietest” foi usada para determinar através do teste de Lilliefors se os resíduos seguiram uma distribuição normal.

O coeficiente de determinação (R^2) (Equação 6.11), o coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}) (Equação 6.12) e o erro médio

relativo (*MRE*) (Equação 6.13) foram usados para avaliar a eficiência dos procedimentos matemáticos. O R^2 determina a eficiência do modelo proposto frente à variação dos dados. Já o parâmetro estatístico R^2_{adj} conhecido como a variação explicada, ajusta o coeficiente de determinação baseado no número de parâmetros do modelo, sendo um critério que define o sucesso do modelo ao mesmo tempo em que avalia a variação dos dados experimentais, de importante utilidade quando se compara modelos com um número diferente de coeficientes embutidos. O parâmetro estatístico *MRE* (Equação 6.13) é um critério que avalia a precisão das estimativas. Um modelo com uma *MRE* menor de 10% é considerado como um modelo com boa precisão (CASTELL-PALOU et al., 2012), enquanto que um modelo com um *MRE* entre 10% e 15% pode ser considerado aceitável (SABLANI; BAIK; MARCOTTE, 2002).

$$R^2_{adj} = 1 - \left(\frac{m-1}{m-m_p} \right) (1-R^2)$$

Equação 6.11

$$MRE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^m \frac{|Y_i - Y_i^*|}{Y_i^*}$$

Equação 6.12

onde R^2 é o coeficiente de determinação entre os valores estimados e experimentais pelo modelo correspondente, Y and Y^* representa os valores estimados e experimentais, respectivamente, m é o número de valores experimentais, e m_p é o número de parâmetros dos modelos.

6.5 Resultados e Discussão

6.5.1 Análises experimentais dos caldos fermentados de *Saccharomyces cerevisiae* SA-1 a 32 e 38°C

As fermentações de *Saccharomyces cerevisiae* SA-1 foram conduzidas a 32 e 38°C por 10 horas, em triplicata. O mosto de fermentação foi composto de 15% de sacarose ($p\ v^{-1}$) e nutrientes necessários ao desenvolvimento da levedura, pH de 4,5 e 15,0°Brix. Foi adicionado 30% de levedura, previamente diluída em água, em relação ao mosto de fermentação. Dessa forma, foram simuladas, em bancada, fermentações que ocorrem a nível industrial.

A faixa de temperatura foi escolhida uma vez que a temperatura ótima para a levedura *Saccharomyces cerevisiae* SA-1 é de 26 a 35°C, mas não raramente, nos processos industriais em usinas e destilarias pode-se chegar a 38°C, dependendo das condições climáticas da região. As linhagens de leveduras normalmente utilizadas nos processos industriais apresentam uma osmotolerância limitada. Por essa razão, fermentações alcoólicas são conduzidas em concentrações de açúcar usualmente $\leq 20\%$ (m/v). Dessa forma, nos experimentos realizados neste capítulo, foi utilizada a concentração de 15% de sacarose, uma vez que elevadas concentrações de açúcar resultam em perdas da atividade de transporte, produzindo menos etanol (SALMON; MURICO, 1994).

Diversos fatores físicos (temperatura, pressão osmótica), químicos (pH, oxigenação, nutrientes minerais e orgânicos, inibidores) e microbiológicos (espécie, linhagem, concentração da levedura e contaminação bacteriana) afetam o rendimento da fermentação, ou seja, a eficiência da conversão de açúcar em etanol (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001). Dessa forma, foram avaliados os resultados das variáveis de resposta dos processos fermentativos para a produção de etanol pela *Saccharomyces cerevisiae* SA-1 a 32 e 38°C e são demonstrados nas Figuras de 6.1 a 6.5.

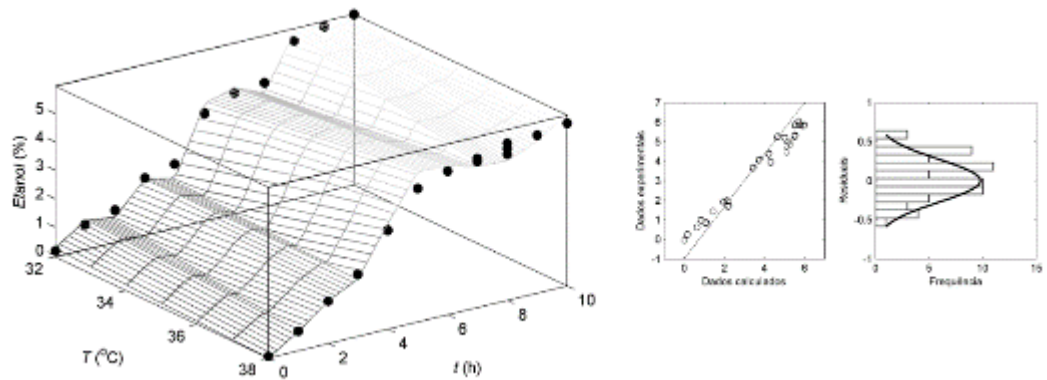


Figura 6.1 - Superfície de resposta dos dados experimentais e calculados. Análises dos residuais da variável de resposta conteúdo de etanol para o processo fermentativo
Fonte: Autora, 2014.

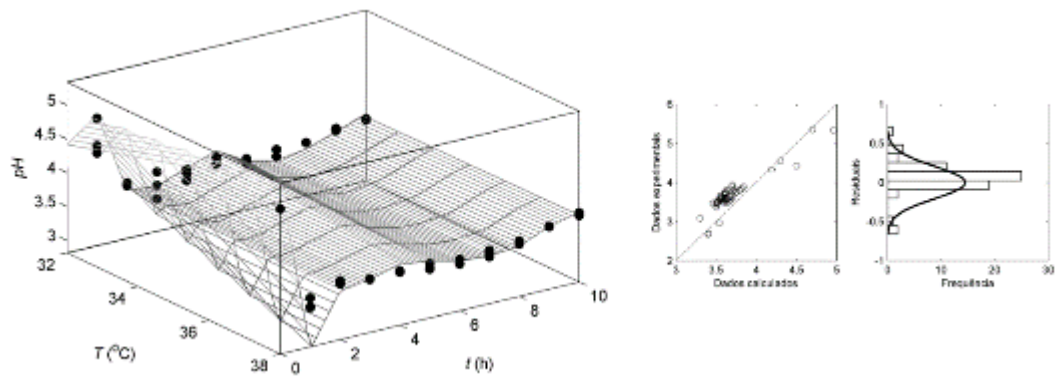


Figura 6.2 - Superfície de resposta dos dados experimentais e calculados. Análises dos residuais da variável de resposta pH para o processo fermentativo
Fonte: Autora, 2014.

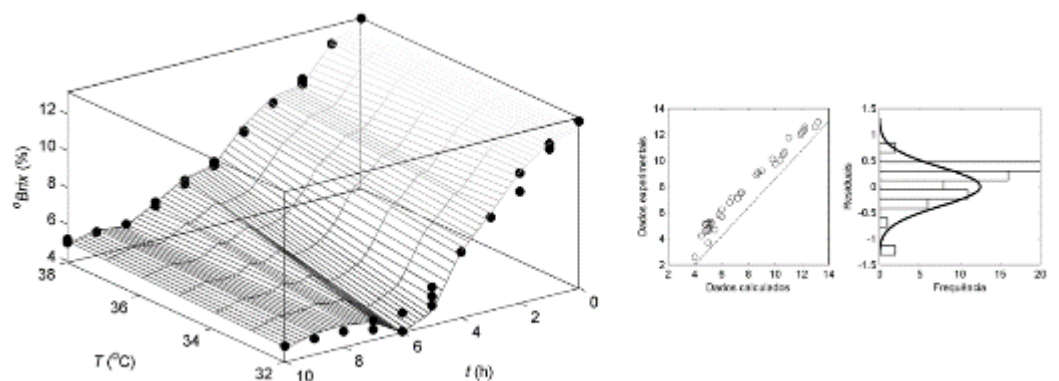


Figura 6.3 - Superfície de resposta dos dados experimentais e calculados. Análises dos residuais da variável de resposta °Brix para amostras do processo fermentativo.
Fonte: Autora, 2014.

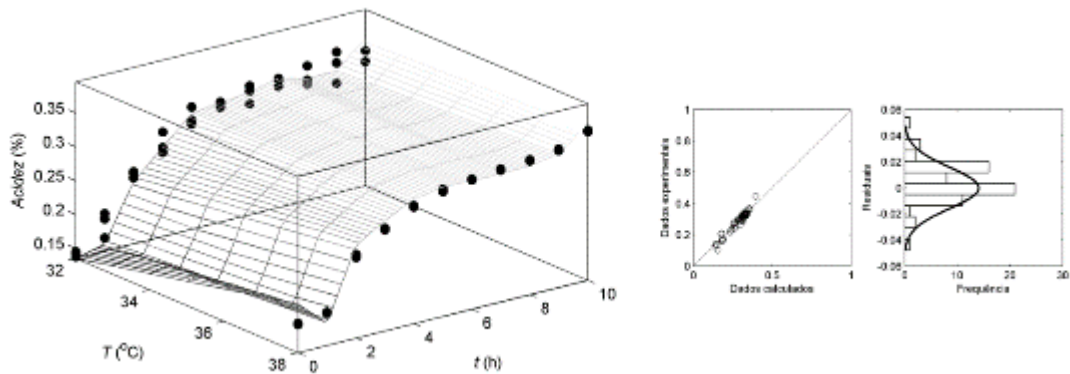


Figura 6.4 - Superfície de resposta dos dados experimentais e calculados. Análises dos residuais da variável de resposta conteúdo de acidez para o processo fermentativo
Fonte: Autora, 2014.

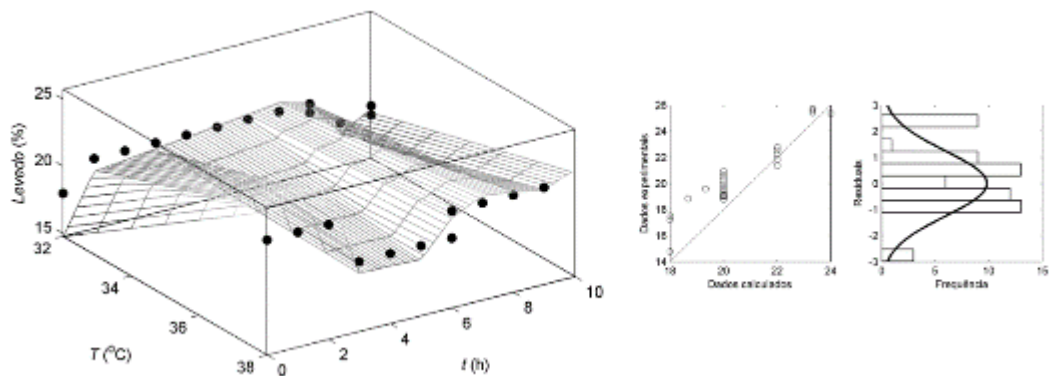


Figura 6.5 - Superfície de resposta dos dados experimentais e calculados. Análises dos residuais da variável de resposta conteúdo de levedo para o processo fermentativo
Fonte: Autora, 2014.

A produção de etanol (Figura 6.1) nas duas temperaturas testadas foi praticamente a mesma (5,90°GL), atingindo níveis ainda baixos quando comparados à indústria de bioetanol (7,0 a 10%) (ASTOLFI FILHO, 2011). Houve o aumento da concentração de etanol com o tempo de fermentação, de acordo com a literatura (SOUSA et al., 2010; DORTA, 2006). Esse comportamento demonstra que a levedura *Saccharomyces cerevisiae* SA-1 apresenta uma diferenciação em relação às diversas outras da mesma espécie, uma vez que houve a mesma produção de etanol em elevadas temperaturas como 38°C quando comparada a 32°C. Aldiguier et al. (2004) estudaram o efeito da

temperatura e do etanol em *S. cerevisiae* no processo batelada alimentada de 27 a 39°C, obtendo os melhores resultados a 30 e 33°C, e a 39°C a fermentação houve um baixo desempenho em relação ao crescimento celular e produção de etanol.

Na indústria de bioetanol, as produções ocorrem, principalmente, com microrganismos mesófilos e sistemas de resfriamentos das dornas são necessários para o controle da temperatura no nível ótimo. Conseqüentemente, na ausência de resfriamento, a fermentação pode induzir a um estresse térmico, ocasionando problemas relacionados ao crescimento e à própria fermentação nos microrganismos envolvidos (ABDEL-BANAT et al., 2010). Torna-se, portanto, importante a utilização de microrganismos que suportem elevadas temperaturas nos processamentos industriais sem perda de rendimento fermentativo, e a levedura *Saccharomyces cerevisiae* SA-1 encontra-se dentro deste rol de opções.

O pH do mosto de fermentação é de grande importância tanto no controle da contaminação bacteriana quanto no efeito sobre o crescimento da levedura, taxa de fermentação e formação de subprodutos (AMORIM; BASSO; ALVES, 1996). As fermentações se desenvolvem numa ampla faixa de valores de pH, sendo adequada entre 4 e 5. De acordo com Dorta (2006), o pH de 4,5 exerce proteção do metabolismo das leveduras *Saccharomyces cerevisiae* PE-2 e M-26 com consequência positiva na viabilidade e brotamento celular, no rendimento e na produtividade etanólica.

Foi utilizado nas fermentações a 32 e 38°C o pH inicial de 4,5 (Figura 6.2), como no processo fermentativo a nível industrial. Não foi realizado o controle de pH das fermentações, uma vez que há literaturas que relatam que não há diferença significativa na produção de biomassa e de etanol em meio com pH controlado (pH 4,0) e sem controle (HERNÁNDEZ-CORTÉS et al., 2010). Observou-se a queda de pH até a segunda hora da fermentação, nas duas temperaturas testadas, havendo manutenção até as 10 horas de fermentação (Figura 6.2).

O conteúdo de sólidos solúveis totais (°Brix) diminuiu ao longo das fermentações realizadas (Figura 6.3) até $(5,0 \pm 0,2)^\circ\text{Brix}$ em ambas as

temperaturas, valor este próximo do encontrado na indústria de bioetanol no término da fermentação.

Outro fator importante a ser considerado em processos fermentativos de *Saccharomyces cerevisiae* SA-1 é a acidez do meio, a qual deve ser baixa para um bom desempenho da levedura. Na Figura 6.4 observou-se um pequeno aumento da acidez nas 10 horas de fermentação a 32 e 38°C, tendo o máximo de 0,36%. Também um comportamento da levedura semelhante nas duas temperaturas testadas.

Já quando analisada a porcentagem de levedo, houve uma diferença significativa em seu comportamento (Figura 6.5). A 32°C houve crescimento, manutenção e declínio celular. Entretanto a 38°C houve declínio celular em 3 horas de fermentação e aumento na concentração de 5 a 10 horas.

A viabilidade celular (Tabela 6.1) apresentou uma queda considerável de 0 a 10 horas para ambas as temperaturas testadas, apresentado valores de 60 a 81%. Na unidade industrial encontram-se viabilidades da levedura de 85 a 95%, valores mais elevados quando comparados aos testes realizados *in bancada*. Dessa forma, em testes posteriores devem ser utilizadas novas condições que auxiliem no aumento da viabilidade celular da *Saccharomyces cerevisiae* SA-1.

Tabela 6.1 - Viabilidade celular a diferentes temperaturas e tempos de fermentação

Tempo (horas)	Viabilidade (%) a 32°C	Viabilidade (%) a 38°C
0	79,50	81,20
5	64,80	62,50
10	61,94	60,86

Fonte: Autora, 2014.

Não houve diferenças significativas em relação aos parâmetros de fermentação calculados para as duas temperaturas (Tabela 6.2). O rendimento industrial é um importante parâmetro a ser observado em fermentações alcoólicas, principalmente a nível industrial, sendo relatado na literatura valores entre 90 e

92% (WHEALS et al., 1999). Entretanto, o valor de rendimento em etanol encontrado neste capítulo, de 78,30% e de $Y_{P/S}$ de 0,40 estão próximos de 80,5 a 87,9% e de 0,4114 a 0,4493, relatados por Daré (2008) para cultivos de *Saccharomyces cerevisiae* em planta piloto de capacidade de 40L sob diferentes condições de fermentação.

Tabela 6.2 - Cálculo dos Parâmetros de fermentação da produção de etanol

Temperatura	$Y_{P/S}$	η_P (%)	PR (g.L ⁻¹ .h ⁻¹)
32°C	0,40	78,30	6,00
38°C	0,38	74,40	5,70

Fonte: Autora, 2014.

6.5.2 Modelagem matemática do processo fermentativo

As variáveis de resposta dos experimentos de processos fermentativos foram avaliadas como uma função da temperatura (32 e 38°C) e do tempo (0 a 10 h), pelo método de regressão passo a passo. Os resultados dos modelos assim como sua validação estatística são mostrados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 - Resultados dos modelos para as variáveis do processo fermentativo

Variável de resposta	Parâmetro	Coefficiente do parâmetro	p (<0.05)	R^2	R^2_{adj}
Acidez (%)	<i>Intercepto</i>	0.148	---	0.949	0.945
	t^2	-0.031	3.323×10^{-10}		
	t^3	2.051×10^{-3}	1.765×10^{-6}		
	t/T	2.159	8.626×10^{-17}		
	$t^2 \times T$	6.690×10^{-4}	3.492×10^{-9}		
	$t^3 \times T$	-4.904×10^{-5}	1.006×10^{-5}		
Etanol (%)	<i>Intercepto</i>	0.078	---	0.983	0.981
	t^2	-0.443	3.323×10^{-10}		
	t^3	0.044	1.765×10^{-6}		
	t/T	18.446	8.626×10^{-17}		
	$t^2 \times T$	0.015	3.492×10^{-9}		
	$t^3 \times T$	-1.461×10^{-3}	1.006×10^{-5}		
°Brix (%)	<i>Intercepto</i>	13.425	---	0.985	0.984
	t^3	0.020	1.011×10^{-19}		
	t/T	-51.659	2.968×10^{-47}		
	$t^3 \times T$	-3.867×10^{-4}	2.767×10^{-14}		
pH	<i>Intercepto</i>	4.579	---	0.889	0.880
	t^2	0.275	3.433×10^{-6}		
	t^3	-0.017	9.968×10^{-4}		
	t/T	-20.466	1.246×10^{-11}		
	$t^2 \times T$	-5.091×10^{-3}	1.568×10^{-4}		
	$t^3 \times T$	3.654×10^{-4}	7.737×10^{-3}		
Levedo (%)	<i>Intercepto</i>	21.221	---	0.912	0.908
	t^2	-0.200	5.447×10^{-4}		
	t/T	-8.191	0.05		
	$t^2 \times T$	6.204×10^{-3}	6.856×10^{-6}		

t : tempo (h); T : temperatura (°C); p : probabilidade do fator F ($\alpha = 95\%$) e ---: não aplica.

Na Tabela 6.3 foram observados modelos com termos de segunda e terceira ordem para o fator tempo (t), de primeira ordem para o fator temperatura (T) e a combinação destes, sendo que seus resultados estatísticos de $R^2 \geq 0.889$ e $R^2_{adj} \geq 0.880$ mostram uma boa correlação de cada modelo para prever o comportamento dos dados experimentais (ARROYO-LÓPEZ et al., 2009). Esse comportamento pode ser visto nos gráficos de residuais e de distribuição normal dos dados experimentais e calculados, Figuras 6.1 a 6.5.

De forma geral, os modelos podem simular o comportamento do processo fermentativo com boa precisão para temperaturas e tempo intermediários

dentro da faixa experimental estudada. Na literatura, poucas metodologias abordando este tipo de simulação são encontradas, sendo que para processos fermentativos o método mais usado é de regressão através de ANOVA (GOODENOUGH; HART; STAFFORD, 2012) e por Redes Neurais Artificiais (HUANG; KANGAS; RASCO, 2007).

6.5.3 Comportamento reológico dos caldos das fermentações de *Saccharomyces cerevisiae* SA-1 em mosto sintético a 32 e 38°C

A tensão de cisalhamento em diferentes taxas de deformação para os processos fermentativos de *Saccharomyces cerevisiae* SA-1 a 32 e 38°C foram determinadas experimentalmente e os resultados são demonstrados nas Tabelas 6.4 e 6.5, respectivamente. Para as duas temperaturas analisadas, a cada hora de fermentação, houve aumento dos valores de τ com o aumento da taxa de deformação. A temperatura também demonstrou uma influência nos resultados experimentais, visto que a tensão de cisalhamento diminuiu com o aumento da temperatura de 32 para 38°C na faixa de taxa de deformação estudada. Para a temperatura de 32°C a tensão de cisalhamento variou de $0,192 \pm 0,007$ a $160,716 \pm 6,709$ Pa, e a 38°C de $0,214 \pm 0,011$ a $85,171 \pm 1,509$ Pa. Este comportamento foi relatado para produtos como caldos de fermentação de *Saccharomyces cerevisiae* (MALINNOWSKI; LAFFORGUE; GOMA, 1987), sucos e purês de frutas (SARAVACOS, 1970), suco de abacaxi concentrado (CABRAL et al., 2010), suco de banana clarificado (KHALIL et al., 1989) e flocos de leveduras (YU et al., 2010).

Comportamento Reológico do processo fermentativo para a produção de etanol 153

Tabela 6.4 - Resultados experimentais da taxa de deformação do processo de fermentação* à temperatura de 32 °C

γ (s ⁻¹)	τ (Pa)					
	$t = 0$ h	$t = 1$ h	$t = 2$ h	$t = 3$ h	$t = 4$ h	$t = 5$ h
1	0,192 ± 0,007	1,122 ± 0,022	1,108 ± 0,031	4,106 ± 0,153	2,150 ± 0,004	1,807 ± 0,021
1,256	0,243 ± 0,005	1,373 ± 0,024	1,316 ± 0,039	4,781 ± 0,175	2,516 ± 0,007	2,130 ± 0,022
1,581	0,307 ± 0,006	1,681 ± 0,029	1,568 ± 0,044	5,582 ± 0,200	2,950 ± 0,002	2,509 ± 0,027
1,991	0,373 ± 0,023	1,899 ± 0,108	1,797 ± 0,082	6,262 ± 0,206	3,454 ± 0,002	2,957 ± 0,032
2,506	0,471 ± 0,028	2,346 ± 0,121	2,151 ± 0,081	7,068 ± 0,457	3,895 ± 0,257	3,356 ± 0,257
3,155	0,603 ± 0,020	3,014 ± 0,108	2,550 ± 0,229	8,241 ± 0,798	4,409 ± 0,286	3,951 ± 0,251
3,972	0,790 ± 0,063	3,846 ± 0,317	3,181 ± 0,390	9,989 ± 0,782	5,349 ± 0,294	4,811 ± 0,061
5	0,873 ± 0,044	4,336 ± 0,380	3,587 ± 0,314	12,035 ± 0,535	6,465 ± 0,024	5,675 ± 0,077
6,295	1,102 ± 0,055	5,230 ± 0,352	4,205 ± 0,289	13,832 ± 0,277	7,569 ± 0,029	6,694 ± 0,102
7,924	1,413 ± 0,072	6,431 ± 0,422	5,019 ± 0,335	16,150 ± 0,354	8,851 ± 0,014	7,602 ± 0,385
9,976	1,799 ± 0,065	7,958 ± 0,403	6,028 ± 0,308	18,880 ± 0,362	10,401 ± 0,046	9,073 ± 0,334
12,56	2,272 ± 0,089	9,790 ± 0,507	7,203 ± 0,376	22,151 ± 0,368	12,275 ± 0,061	10,754 ± 0,431
15,81	2,919 ± 0,040	12,235 ± 0,278	8,770 ± 0,186	25,913 ± 0,425	14,407 ± 0,008	12,925 ± 0,108
19,91	3,537 ± 0,260	14,431 ± 1,263	10,054 ± 0,898	30,268 ± 0,560	16,872 ± 0,009	14,638 ± 1,078
25,06	4,487 ± 0,281	18,520 ± 2,436	12,538 ± 1,635	36,702 ± 3,062	19,752 ± 0,011	17,356 ± 1,066
31,55	5,768 ± 0,155	21,183 ± 1,120	13,941 ± 0,815	39,272 ± 2,568	22,652 ± 0,816	21,001 ± 0,997
39,72	7,267 ± 0,185	25,960 ± 1,373	16,604 ± 0,969	45,802 ± 2,996	26,934 ± 0,244	25,155 ± 0,753
50	9,156 ± 0,220	31,881 ± 1,583	19,817 ± 1,092	53,519 ± 3,313	30,971 ± 1,259	29,051 ± 1,498
62,95	11,464 ± 0,197	39,185 ± 1,044	23,804 ± 0,974	63,010 ± 2,887	36,368 ± 1,318	34,345 ± 1,678
79,24	14,499 ± 0,281	48,297 ± 1,542	28,391 ± 1,126	73,602 ± 3,361	43,286 ± 0,456	41,178 ± 1,249
99,76	18,467 ± 0,147	60,990 ± 0,141	34,837 ± 0,303	87,574 ± 0,966	50,682 ± 0,534	50,473 ± 4,886
125,6	23,914 ± 1,103	73,916 ± 7,647	41,249 ± 4,370	98,968 ± 8,627	59,787 ± 1,044	54,542 ± 2,911
158,1	27,835 ± 1,191	84,132 ± 3,159	47,355 ± 3,288	115,404 ± 8,406	69,549 ± 1,308	63,825 ± 3,031
199,1	36,002 ± 1,371	108,071 ± 4,498	58,601 ± 2,323	137,555 ± 5,936	81,620 ± 1,864	75,342 ± 3,309
250,6	45,473 ± 1,781	132,484 ± 5,411	69,780 ± 2,674	160,716 ± 6,709	95,784 ± 1,981	89,804 ± 2,641

Comportamento Reológico do processo fermentativo para a produção de etanol 154

γ (s ⁻¹)	τ (Pa)					
	$t = 6$ h	$t = 7$ h	$t = 8$ h	$t = 9$ h	$t = 10$ h	----
1	1,897 ± 0,267	1,466 ± 0,127	1,594 ± 0,139	1,483 ± 0,007	1,512 ± 0,052	----
1,256	2,211 ± 0,302	1,779 ± 0,225	1,945 ± 0,251	1,732 ± 0,008	1,767 ± 0,060	----
1,581	2,617 ± 0,363	1,929 ± 0,120	2,118 ± 0,122	2,028 ± 0,004	2,072 ± 0,068	----
1,991	3,033 ± 0,417	2,240 ± 0,144	2,472 ± 0,142	2,372 ± 0,005	2,323 ± 0,098	----
2,506	3,513 ± 0,480	2,606 ± 0,165	2,890 ± 0,157	2,672 ± 0,182	2,624 ± 0,149	----
3,155	4,043 ± 0,523	3,033 ± 0,129	3,400 ± 0,136	3,034 ± 0,372	3,029 ± 0,348	----
3,972	4,705 ± 0,636	3,541 ± 0,177	3,973 ± 0,154	3,668 ± 0,228	3,667 ± 0,199	----
5	5,513 ± 0,762	4,234 ± 0,097	4,775 ± 0,038	4,422 ± 0,038	4,427 ± 0,036	----
6,295	6,577 ± 1,069	4,867 ± 0,599	5,538 ± 0,593	5,239 ± 0,102	5,217 ± 0,097	----
7,924	7,001 ± 0,713	5,242 ± 0,279	6,228 ± 0,430	6,128 ± 0,119	6,115 ± 0,105	----
9,976	8,338 ± 1,011	6,374 ± 0,317	7,548 ± 0,299	7,217 ± 0,138	7,202 ± 0,131	----
12,56	9,682 ± 1,118	7,404 ± 0,370	8,806 ± 0,338	8,483 ± 0,089	8,499 ± 0,109	----
15,81	11,034 ± 1,208	8,466 ± 0,443	9,946 ± 0,718	9,988 ± 0,096	9,997 ± 0,162	----
19,91	12,223 ± 0,746	9,415 ± 0,187	11,612 ± 0,861	11,714 ± 0,137	11,722 ± 0,210	----
25,06	14,270 ± 0,930	11,028 ± 0,099	13,611 ± 1,037	13,769 ± 0,220	13,758 ± 0,297	----
31,55	17,465 ± 2,780	13,876 ± 0,711	15,475 ± 0,917	14,421 ± 1,204	15,256 ± 1,189	----
39,72	21,215 ± 3,248	16,076 ± 2,080	18,039 ± 1,787	17,045 ± 1,257	17,952 ± 1,239	----
50	23,198 ± 3,675	18,556 ± 1,049	21,727 ± 0,662	21,284 ± 0,304	21,702 ± 0,342	----
62,95	27,086 ± 4,199	21,654 ± 1,223	24,514 ± 1,452	23,084 ± 1,942	24,356 ± 1,842	----
79,24	32,900 ± 4,896	25,096 ± 3,411	28,574 ± 2,831	27,314 ± 2,086	28,815 ± 2,014	----
99,76	39,790 ± 7,344	30,544 ± 5,092	34,624 ± 2,866	33,972 ± 0,692	34,768 ± 0,733	----
125,6	42,185 ± 6,179	33,439 ± 3,445	41,693 ± 1,917	40,042 ± 1,337	41,073 ± 1,356	----
158,1	48,045 ± 5,842	38,183 ± 3,000	47,890 ± 1,007	45,952 ± 0,080	45,552 ± 2,520	----
199,1	55,873 ± 6,702	44,441 ± 3,548	55,903 ± 1,285	54,476 ± 1,294	54,575 ± 3,016	----
250,6	65,375 ± 7,544	52,029 ± 3,860	65,313 ± 1,383	64,091 ± 1,393	64,157 ± 3,620	----

* Média e desvio padrão da triplicata.

Tabela 6.5 - Resultados experimentais da taxa de deformação do processo de fermentação* à temperatura de 38°C

γ (s ⁻¹)	τ (Pa)					
	$t = 0$ h	$t = 1$ h	$t = 2$ h	$t = 3$ h	$t = 4$ h	$t = 5$ h
1	0,214 ± 0,011	0,309 ± 0,001	0,481 ± 0,012	0,464 ± 0,037	0,712 ± 0,065	0,932 ± 0,082
1,256	0,268 ± 0,014	0,378 ± 0,001	0,581 ± 0,017	0,564 ± 0,039	0,898 ± 0,119	1,175 ± 0,152
1,581	0,338 ± 0,017	0,464 ± 0,000	0,701 ± 0,024	0,695 ± 0,022	1,011 ± 0,059	1,323 ± 0,078
1,991	0,410 ± 0,009	0,569 ± 0,000	0,846 ± 0,033	0,841 ± 0,025	1,221 ± 0,071	1,596 ± 0,094
2,506	0,518 ± 0,007	0,672 ± 0,045	0,982 ± 0,034	1,016 ± 0,029	1,477 ± 0,081	1,930 ± 0,108
3,155	0,625 ± 0,073	0,796 ± 0,051	1,185 ± 0,019	1,220 ± 0,029	1,787 ± 0,058	2,348 ± 0,098
3,972	0,798 ± 0,089	1,011 ± 0,054	1,481 ± 0,078	1,481 ± 0,034	2,170 ± 0,083	2,837 ± 0,115
5	1,069 ± 0,063	1,278 ± 0,004	1,790 ± 0,100	1,809 ± 0,011	2,698 ± 0,023	3,525 ± 0,034
6,295	1,326 ± 0,046	1,567 ± 0,005	2,163 ± 0,130	2,247 ± 0,087	3,219 ± 0,324	4,228 ± 0,449
7,924	1,671 ± 0,061	1,918 ± 0,002	2,519 ± 0,242	2,510 ± 0,123	3,609 ± 0,107	4,917 ± 0,346
9,976	2,104 ± 0,077	2,359 ± 0,006	3,080 ± 0,286	3,113 ± 0,125	4,564 ± 0,142	6,161 ± 0,249
12,56	2,664 ± 0,091	2,914 ± 0,009	3,741 ± 0,372	3,773 ± 0,159	5,511 ± 0,166	7,433 ± 0,291
15,81	3,372 ± 0,105	3,579 ± 0,006	4,605 ± 0,399	4,492 ± 0,287	6,558 ± 0,366	8,682 ± 0,648
19,91	4,252 ± 0,140	4,388 ± 0,008	5,351 ± 0,708	5,209 ± 0,405	7,587 ± 0,376	10,481 ± 0,803
25,06	5,568 ± 0,547	5,377 ± 0,010	6,500 ± 0,832	6,340 ± 0,440	9,239 ± 0,417	12,703 ± 0,999
31,55	6,423 ± 0,338	6,455 ± 0,241	8,062 ± 1,021	8,028 ± 0,399	12,077 ± 0,530	14,932 ± 0,873
39,72	8,086 ± 0,426	8,034 ± 0,085	9,882 ± 1,070	10,173 ± 0,307	14,505 ± 1,295	17,996 ± 1,730
50	10,199 ± 0,502	9,670 ± 0,407	11,716 ± 1,638	11,608 ± 0,648	17,462 ± 0,909	22,419 ± 0,747
62,95	12,961 ± 0,430	11,885 ± 0,448	14,191 ± 1,998	14,141 ± 0,706	21,182 ± 0,945	26,153 ± 1,537
79,24	16,323 ± 0,527	14,806 ± 0,174	17,411 ± 2,170	17,919 ± 0,548	25,437 ± 2,261	31,515 ± 3,022
99,76	20,972 ± 0,226	18,146 ± 0,214	21,836 ± 3,010	22,552 ± 1,797	32,168 ± 4,023	39,490 ± 3,161
125,6	25,706 ± 1,979	22,407 ± 0,450	24,274 ± 4,072	25,079 ± 2,143	36,737 ± 2,944	49,173 ± 2,101
158,1	32,570 ± 2,126	27,284 ± 0,608	29,083 ± 4,672	29,832 ± 1,978	43,639 ± 2,709	58,407 ± 1,037
199,1	42,067 ± 1,385	33,518 ± 0,887	35,171 ± 5,620	36,195 ± 2,342	52,805 ± 3,151	70,502 ± 1,385
250,6	52,988 ± 1,677	41,170 ± 1,006	42,947 ± 6,740	44,164 ± 2,181	64,258 ± 2,794	85,171 ± 1,509

Comportamento Reológico do processo fermentativo para a produção de etanol 156

γ (s ⁻¹)	τ (Pa)					
	$t = 6$ h	$t = 7$ h	$t = 8$ h	$t = 9$ h	$t = 10$ h	----
1	1,033 ± 0,018	1,064 ± 0,045	1,093 ± 0,007	1,165 ± 0,024	1,167 ± 0,034	----
1,256	1,286 ± 0,107	1,268 ± 0,054	1,302 ± 0,008	1,385 ± 0,026	1,388 ± 0,043	----
1,581	1,416 ± 0,093	1,515 ± 0,063	1,553 ± 0,014	1,647 ± 0,030	1,655 ± 0,048	----
1,991	1,698 ± 0,112	1,731 ± 0,062	1,779 ± 0,141	1,809 ± 0,102	1,900 ± 0,086	----
2,506	1,961 ± 0,128	1,994 ± 0,136	2,044 ± 0,142	2,170 ± 0,110	2,277 ± 0,086	----
3,155	2,302 ± 0,246	2,347 ± 0,300	2,401 ± 0,250	2,710 ± 0,088	2,703 ± 0,246	----
3,972	2,857 ± 0,156	2,895 ± 0,197	3,085 ± 0,370	3,360 ± 0,273	3,376 ± 0,416	----
5	3,606 ± 0,029	3,560 ± 0,056	3,474 ± 0,252	3,680 ± 0,314	3,811 ± 0,334	----
6,295	4,184 ± 0,348	4,276 ± 0,110	4,141 ± 0,303	4,312 ± 0,283	4,473 ± 0,307	----
7,924	5,049 ± 0,361	5,108 ± 0,130	4,951 ± 0,349	5,153 ± 0,329	5,346 ± 0,356	----
9,976	6,208 ± 0,247	6,132 ± 0,155	5,978 ± 0,370	6,195 ± 0,300	6,428 ± 0,328	----
12,56	7,487 ± 0,304	7,375 ± 0,131	7,188 ± 0,494	7,405 ± 0,368	7,691 ± 0,401	----
15,81	9,026 ± 0,385	8,841 ± 0,158	8,762 ± 0,472	8,992 ± 0,176	9,376 ± 0,199	----
19,91	10,838 ± 0,477	10,566 ± 0,210	10,047 ± 1,026	10,304 ± 0,878	10,762 ± 0,961	----
25,06	13,048 ± 0,574	12,640 ± 0,305	12,051 ± 1,116	12,847 ± 1,649	13,438 ± 1,752	----
31,55	14,975 ± 1,138	14,281 ± 1,037	14,661 ± 0,967	14,283 ± 0,793	14,960 ± 0,878	----
39,72	17,365 ± 1,423	17,128 ± 1,092	17,488 ± 1,149	17,007 ± 0,943	17,839 ± 1,047	----
50	22,339 ± 0,381	21,107 ± 0,176	20,862 ± 1,362	20,293 ± 1,058	21,317 ± 1,184	----
62,95	25,814 ± 1,968	24,137 ± 1,656	24,742 ± 1,758	24,233 ± 0,705	25,638 ± 1,066	----
79,24	29,968 ± 2,529	29,107 ± 1,863	29,693 ± 2,024	29,022 ± 0,991	30,615 ± 1,237	----
99,76	37,259 ± 2,535	35,801 ± 0,387	35,753 ± 2,185	35,607 ± 0,212	37,612 ± 0,362	----
125,6	46,395 ± 1,666	43,100 ± 0,848	44,146 ± 3,089	41,940 ± 4,493	44,591 ± 4,735	----
158,1	54,571 ± 0,181	48,711 ± 2,133	47,881 ± 4,536	46,375 ± 1,910	51,255 ± 3,616	----
199,1	66,318 ± 1,731	59,476 ± 2,316	59,349 ± 5,913	57,877 ± 2,575	63,505 ± 2,589	----
250,6	79,785 ± 2,102	71,260 ± 2,867	70,856 ± 7,166	68,941 ± 3,025	75,712 ± 2,996	----

* Média e desvio padrão da triplicata.

6.5.4 Resultados da modelagem reológica

Foram testados quatro modelos reológicos (Newton, Bingham, Herschel-Bulkley e Lei da Potência) a fim de simular o comportamento reológico do processo fermentativo em função do tempo e temperatura. Os resultados da modelagem mostraram que o ajuste dos modelos de Newton e Bingham foi pouco representativo, sendo obtidos valores estatísticos de $MRE \geq 41,526\%$ e $MRE \geq 46,550\%$, respectivamente. O modelo de Herschel-Bulkley obteve bons resultados de ajuste, com um $MRE \leq 7,548\%$ indicando que pode representar de forma adequada o processo fermentativo. Não obstante, para ambas as temperaturas, 32 e 38°C, e alguns tempos de fermentação, a taxa de deformação inicial (τ_0) mostrou valores negativos, o que pode ser considerado como pouco usual para o modelo. Embora o modelo de Herschel-Bulkley tenha apresentado bom ajuste, os valores de $\tau_0 < 0$ tornam o modelo pouco confiável. Entre os quatros modelos, o modelo de Lei da potência foi o que mostrou melhor ajuste e representou de forma mais precisa o processo fermentativo em função do tempo e temperatura. Os resultados dos parâmetros do modelo assim como sua validação estatística são mostrados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 - Resultados da modelagem do processo fermentativo pelo modelo Lei da Potência

<i>t</i>	<i>T</i> = 32 °C				<i>t</i>	<i>T</i> = 38 °C			
	<i>k</i>	<i>n</i>	R^2_{adj}	<i>MRE</i> (%)		<i>k</i>	η	R^2_{adj}	<i>MRE</i> (%)
0	0,191	0,991	0,999	2,365	0	0,193	1,015	0,999	3,814
1	1,071	0,871	0,999	2,373	1	0,301	0,889	0,999	1,307
2	1,009	0,765	0,999	3,480	2	0,514	0,800	0,999	3,973
3	3,998	0,667	0,999	2,104	3	0,499	0,811	0,999	3,763
4	2,106	0,691	0,999	1,265	4	0,732	0,809	0,999	2,959
5	1,908	0,696	0,999	3,397	5	0,851	0,834	0,999	3,812
6	1,998	0,631	0,999	2,985	6	0,926	0,806	0,999	3,611
7	1,477	0,645	0,999	2,526	7	1,053	0,762	0,999	2,138
8	1,475	0,686	0,999	3,341	8	1,074	0,758	0,999	2,310
9	1,384	0,693	0,999	4,061	9	1,116	0,745	0,999	2,364
10	1,495	0,679	0,999	2,143	10	1,062	0,771	0,999	3,498

K: índice de consistência do fluido (Pa.s), η : índice de comportamento do fluido (adimensional), *t*: tempo (h) e *T*: temperatura (°C).

Na Tabela 6.6 foram observados valores de $MRE \leq 4,061$ e $R^2_{adj} = 0,999$ para ambas as temperaturas em todos os tempos, indicando a proximidade dos valores experimentais com os calculados pelo modelo e o bom ajuste do modelo para simular o processo, como observado também nas Figuras 6.6 e 6.7.

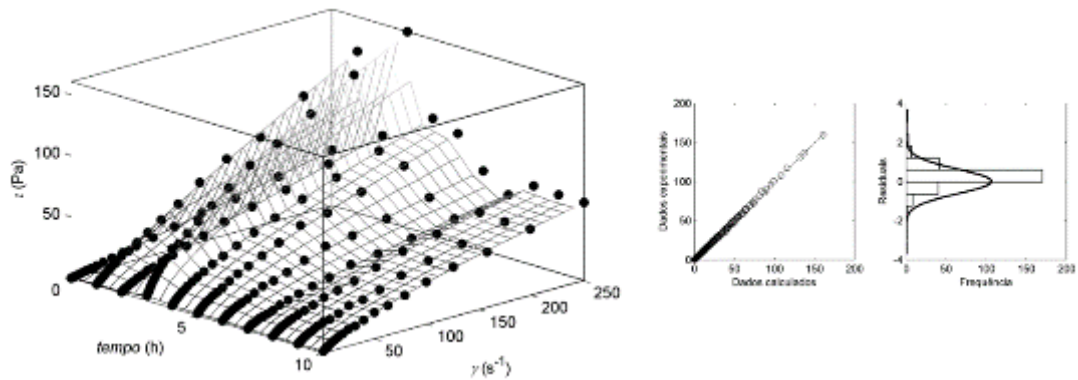


Figura 6.6 - Dados experimentais vs. calculados do processo fermentativo e análise de resíduos do modelo Lei da Potência na temperatura de 32 °C

Fonte: Autora, 2014.

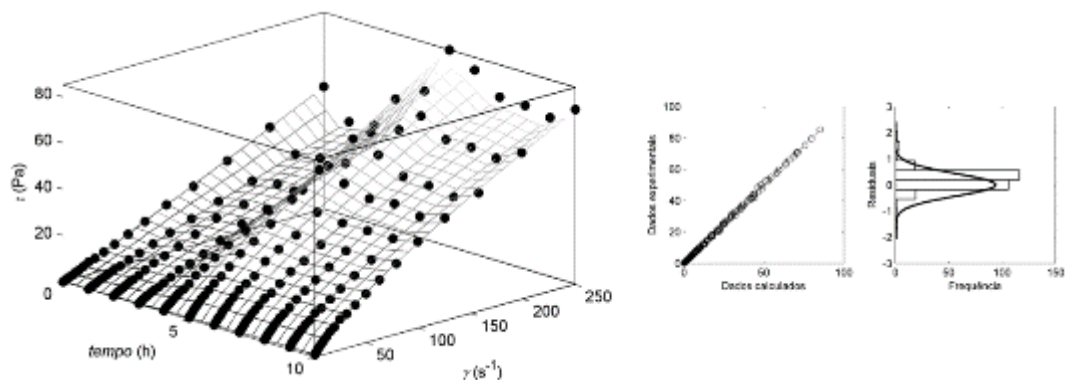


Figura 6.7 - Dados experimentais vs. calculados do processo fermentativo e análise de resíduos do modelo Lei da Potência na temperatura de 38°C

Fonte: Autora, 2014.

O modelo Lei da Potência tem sido relatado para culturas de *Saccharomyces cerevisiae* 70-13 (MALINNOWSKI; LAFFORGUE; GOMA, 1987), melão de cana-de-açúcar nas temperaturas de 20 a 50°C (MECHETTI; GÓMEZ-LOPES; BALELLA, 2011), suco de banana clarificado (KHALIL et al.,

1989) e caldos fermentados para produção de ácido cítrico (DHILLON et al., 2013). O índice de consistência do fluido (k) mostra pouca variação para ambas as temperaturas ao longo de tempo de fermentação. Isto pode ser devido ao fato que a concentração de levedo teve uma pequena variação em todos os ensaios experimentais. Entretanto a temperatura demonstra efeito sobre a viscosidade aparente, uma vez que os valores obtidos para 38°C são menores do que a 32°C, exceto para o tempo zero.

O índice de comportamento do fluido demonstra um comportamento newtoniano no tempo zero e após uma hora de fermentação um comportamento pseudoplástico é observado até o final da fermentação nas temperaturas de 32 e 38°C. É evidente que os valores de K e η não permanecem os mesmos ao longo da fermentação, uma vez que compostos são degradados (açúcares) e enquanto outros são formados (etanol, células).

Com o aumento da concentração celular, a partir da primeira hora de fermentação, há, portanto, a diminuição do índice de comportamento do fluido, demonstrando claramente o comportamento pseudoplástico do processo fermentativo. Poucos estudos têm quantificado a influência do acúmulo de biomassa na reologia do caldo de fermentação (DHILLON et al., 2013; MADIREDDI et al., 2012). A área natural do microrganismo e a sua temperatura desempenham um papel significativo em qualquer estudo do comportamento reológico de suspensões biológicas, embora haja dificuldade para quantificar.

Dessa forma, foi avaliada a influência das variáveis temperatura e tempo de fermentação sobre o índice de consistência e o índice de comportamento do fluido do modelo Lei da Potência pelo teste de significância ANOVA. Os resultados da ANOVA são mostrados na Tabela 6.7.

Tabela 6.7 - Influência das variáveis temperatura e tempo sobre os parâmetros do modelo Lei da Potência para o processo fermentativo

Parâmetro	Variável	<i>S.Q.</i>	<i>G.L.</i>	<i>F</i>	<i>p</i> (<0,05)
<i>k</i>	<i>T</i>	5,478	10	1,20	0,388
	<i>T</i>	4,357	1	9,56	0,011
	Erro	4,560	10	---	---
	Total	14,395	21	---	---
<i>η</i>	<i>T</i>	0,163	10	11,57	$3,0 \times 10^{-4}$
	<i>T</i>	0,044	1	31,17	$2,0 \times 10^{-4}$
	Erro	0,014	10	---	---
	Total	0,221	21	---	---

K: índice de consistência do fluido (Pa.s), *η*: índice de comportamento do fluido (adimensional), *t*: tempo (h); *T*: temperatura (°C), *S.Q.*: soma dos quadrados, *G.L.*: graus de liberdade, *F*: fator *F* e *p*: probabilidade do fator *F* ($\alpha = 95\%$)

Na Tabela 6.7, para o índice de consistência foi encontrado que a temperatura apresentou uma influência significativa enquanto a variável tempo não mostrou influência. Para este parâmetro, um modelo em função da temperatura não foi encontrado, devido ao comportamento complexo de *k* frente às duas temperaturas (32 e 38°C), onde uma temperatura intermediária é recomendada para poder descrever um modelo representativo.

Já para o índice de comportamento do fluido, foi observado que as duas variáveis tiveram uma influência significativa e, desta forma um modelo em função de ambas variáveis pode ser construído, devido à relação decrescente de *η* em relação a *t*, como observado na Tabela 6.8.

Tabela 6.8 - Resultados da regressão passo a passo para o índice de comportamento do modelo Lei da Potência para o processo fermentativo

Parâmetro	Coefficiente	Valor	$p (<0,05)$	R^2_{adj}	MRE (%)
	<i>Intercepto</i>	0,727			
$\eta (-)$	T	-0,126	$1,212 \times 10^{-5}$	0,913	3,392
	T^2	$2,132 \times 10^{-4}$	$2,219 \times 10^{-5}$		
	t^2	0,019	$1,184 \times 10^{-3}$		
	t^3	$-9,295 \times 10^{-4}$	0,011		

t : tempo (h), T : temperatura ($^{\circ}\text{C}$), η : índice de comportamento (adimensional), p : probabilidade do fator F ($\alpha = 95\%$).

Os resultados da Tabela 6.8 demonstram um modelo com termos de primeira, segunda e terceira ordem para o tempo de fermentação e de segunda ordem para a temperatura como os termos mais representativos do índice de comportamento. A validação estatística pode ser considerada boa, com MRE < 3,392 indicando a proximidade dos valores calculados frente aos experimentais pelo modelo obtido. Esse comportamento pode ser observado graficamente na Figura 6.8.

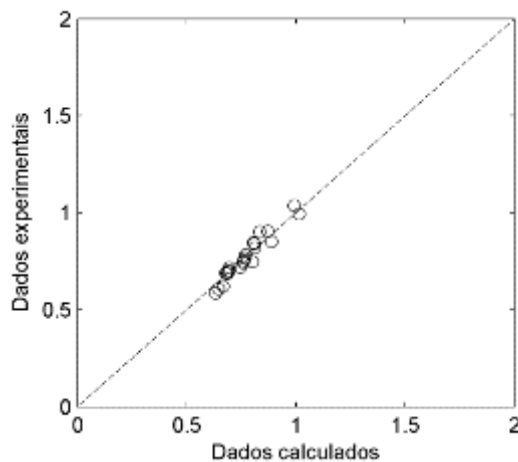


Figura 6.8 - Dados experimentais e calculados do índice de comportamento do fluido (Equação Lei da Potência) pelo modelo de regressão passo a passo

6.6 Conclusão

Um estudo reológico do processo fermentativo de *Saccharomyces cerevisiae* SA-1 a 32 e 38°C de 0 a 10 horas foi realizado utilizando um reômetro de cilindros concêntricos. Para as duas temperaturas analisadas, a cada hora de fermentação, houve aumento dos valores de τ com o aumento da taxa de deformação. A temperatura também demonstrou uma influência nos resultados experimentais, visto que a tensão de cisalhamento diminuiu com o aumento da temperatura de 32 para 38°C na faixa de taxa de deformação estudada. Quatro modelos reológicos foram testados, Newton, Lei da Potência, Herschel-Buckley e Bingham, demonstrando que o modelo da Lei da potência foi o que apresentou os melhores resultados de ajuste.

Os parâmetros obtidos pelo modelo da Lei da Potência descreveram um comportamento pseudoplástico nas duas temperaturas a partir da primeira hora de fermentação estando, este correlacionado ao crescimento celular da levedura *Saccharomyces cerevisiae* SA-1. Por aproximação estatística, foi possível estudar o efeito da temperatura e tempo de fermentação nos parâmetros k e η , respectivamente. Por fim, o conhecimento do processo fermentativo de *Saccharomyces cerevisiae* SA-1 fornece informações importantes no projeto e construção de equipamentos, bem como para o controle de sistemas na indústria sucroenergética.

6.7 Referências

ABDEL-BANAT, B. M. A. et al. High-temperature fermentation: how can processes for ethanol production at high temperatures become superior to the traditional process using mesophilic yeast? **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin, v. 85, n.4, p. 861-867, 2010.

ALDIGUIER, A. S. et al. Synergistic temperature and ethanol effect on *saccharoyces cerevisiae* dynamic behaviour in ethanol bio-fuel production. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, New York, v.26, p. 217-222, 2004.

AMORIM, H. V.; BASSO, L. C.; ALVES, D. M. G. **Processo de produção de álcool - Controle e monitoramento**. Piracicaba: Fermentec/Fealq/Esalq-USP, 1996.

ARROYO-LÓPEZ, F. N. et al. Effects of temperature, pH and sugar concentration in the growth parameters of *Saccharomyces cerevisiae*, *S. kudriavzevii* and their interspecific hybrid. **International Journal of Food Microbiology**, Torino, v.13, p. 120-127, 2009.

ASTOLFI FILHO, Z. **Propriedades reológicas e termofísicas de caldos de cana utilizados no processo de obtenção de biotanol**. 2011. 143 f. Tese (Doutorado-Engenharia e Ciências de Alimentos). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. São José do Rio Preto. 2011.

BERNARDI, M. et al. Forced convection to laminar flow of liquid egg yolk in circular and annular ducts. **Braz. J. Chem. Eng.**, v.26, n.2, p. 287-298, 2009.

CABRAL, R. A. F. et al. Non-newtonian flow and pressure drop of pineapple juice in a plate heat exchanger. **Braz. J. Chem. Eng.**, v.27, n.4, p. 563-571, 2010.

CASTELL-PALOU, A. et al. Mathematical Modeling of Moisture Distribution and Kinetics in Cheese Drying. **Drying Technology**, Singapore, v.30, n.11-12, p. 1247-1255, 2012.

CEVIK, A., Unified formulation for web crippling strength of cold-formed steel sheeting using stepwise regression. **Journal of Constructional Steel Research**, v.63, n.10, 1305-1316, out., 2007.

CHEN, Y. et al. Ensemble and enhanced PM₁₀ concentration forecast model based on stepwise regression and wavelet analysis. **Atmospheric Environment**, Norwich, v.74, p. 346-359, 2013.

DARÉ, R. M. **Avaliação de coeficientes de rendimento e modelagem do processo fermentativo de produção do etanol**. 2008. 67f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2008.

DHILLON, G. S. et al. Rheological studies during submerged citric acid fermentation by *Aspergillus niger* in stirred fermentor using apple pomace

ultrafiltration sludge. **Food and Bioprocess Technology**, v.6, n.5, 1240-1250, 2013.

DORTA, C. Sinergismo entre sulfito, ácido láctico, pH e etanol na fermentação alcoólica de *Saccharomyces cerevisiae* PE-2 e M-26. 2006. 136f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas). Universidade Estadual Paulista. Rio Claro. 2006.

ENSINAS, A. V. **Integração térmica e otimização termoeconômica aplicadas ao processo de produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar**. 2008. 207p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas - Unicamp. Campinas. 2008.

FLAUZINO, R. D. et al. Flow properties and tube friction factor of milk cream: influence of temperature and fat content. **Journal of Food Process Engineering**, v.33, n.5, p. 820-836, 2009.

GABAS, A. L.; MENEZES, R. S.; TELIS-ROMERO, J. **Reologia na indústria de biocombustíveis**. Lavras: INDI, 2012.

GENOVESE, D. B.; LOZANO, J. E.; RAO, M. A., The rheology of colloidal and noncolloidal food dispersions. **Journal of Food Science**, v.72, n.2, 11-20, 2007.

GOODENOUGH, A. E.; HART, A. G.; STAFFORD, R. Regression with empirical variable selection: description of a new method and application to ecological datasets. **Plos One**, San Francisco, v.7, n. 3, p. 1-10, 2012.

HERNÁNDEZ-CORTÉS, G. et al. Effect of pH, aeration and feeding non-sterilized agave juice in a continuous agave juice fermentation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v.90, n.9, p. 1423-1428, 2010.

HUANG, Y.; KANGAS, L. J.; RASCO, B. A. Applications of artificial neural networks (ANNs) in food science. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Amherst, v.47, p. 113-126, 2007.

KHALIL, K. E. et al. Rheological behavior of clarified banana juice: effect of temperature and concentration. **Journal of Food Engineering**, v.10, n.3, p. 231-240, 1989.

LIMA, J. A. et al. Silagem de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) enriquecida com uréia ou farelo de soja. **Reunião da Sociedade Brasileira de Zootecnia**, Recife, n.39, 2002.

LIMA, U. A.; BASSO, L. C.; AMORIM, H. V. Produção de etanol. In: LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHIMIDELL, W. (Ed.) **Biotechnologia Industrial**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. p. 11-20.

MADIREDDI N. et al. Effect of carbon dioxide on the rheological behavior of submerged cultures of *Chlorella minutissima* in stirred tank reactors. **Eng Life Sci**, n.12, p. 529-533, 2012.

MALINNOWSKI, J.; LAFFORGUE, C.; GOMA, G. Rheological behavior of high density continuous cultures of *saccharomyces cerevisiae*. **Journal of Fermentation and Technology**, v.65, n.3, p. 319-323, 1987.

MECHETTI, M.; GÓMEZ-LOPES, A.; BALELLA, A. Propiedades reológicas de melados de caña de azúcar. **Investigación y Desarrollo**, n.33, p. 1-8, 2011.

SABLANI, S. S.; BAIK, O.-D.; MARCOTTE, M. Neural networks for predicting thermal conductivity of bakery products. **Journal of Food Engineering**, Davis, v.52, p. 299-304, 2002.

SALMON, J. M.; MURICO, J. C. Relationship between sugar uptake kinetics and total sugar consumption in different industrial *Saccharomyces cerevisiae* strains during alcoholic fermentation. **Biotechnol Lett**, v.16, n.1, p. 89-94, 1994.

SARAVACOS, G. D. Effect of temperature on viscosity of fruit juices and purées. **Journal of Food Science**, v.35, n.2, p. 122-125, 1970.

SILVA, L. F. L. F. et al. **Métodos analíticos para o controle da produção de açúcar e álcool**. Piracicaba: Fermentec, 2003.

SOUSA, M. et al. Fermentação alcoólica utilizando suco do pedúnculo de caju (*Anacardium occidentale* L.). **XVIII Congresso de Engenharia Química - CobeQ; V Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada - Cbtermo; 8º Encontro Brasileiro de Adsorção - EBA**. 2010. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/34072/1/AT10117.pdf>>. Acesso em: 18 nov. 2014.

STEFFE, F. L. **Rheological methods in food process engineering**. Freeman Press: East Lansing, 1996.

TOSSETTO, G. M. Comportamento de linhagens industriais de *saccharomyces* frente a compostos inibitórios presentes no melaço de cana-de-açúcar na produção de bioetanol. 2008. 255f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas - Unicamp. Campinas. 2008.

WHEALS, A. E. et al. Fuel ethanol after 25 years. **Elsevier Science Ltd**, v.1, p. 482-486, 1999.

YAMADA, E. A. **Derivados de levedura de destilaria: obtenção, propriedades funcionais, nutricionais e aplicação em produto cárneo emulsionado**. 2002. 132f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas - Unicamp. Campinas. 2002.

YU, L., et al. Rheological property of self-flocculating yeast suspension. **Biochemical Engineering Journal**, v.52, n.1, p. 50-54, 2010.

7

CAPÍTULO

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O comportamento reológico de melaços de cana-de-açúcar, do creme de levedura e do processo fermentativo de *Saccharomyces cerevisiae* SA-1, foram determinados em diferentes condições, utilizando reômetro de cilindros concêntricos.

No capítulo 4, foi avaliada a reologia do melaço de cana-de-açúcar nas concentrações de 20 a 70°Brix e temperaturas de 21 a 98°C. Os resultados experimentais das amostras de melaço mostraram comportamento Newtoniano nas concentrações de 20 a 40°Brix e comportamento pseudoplástico nas concentrações de 50 a 70°Brix. No capítulo 5 o comportamento reológico do creme de levedura foi avaliado nas concentrações de 0,15 a 0,64g ml⁻¹ e temperaturas de 20 a 80°C, demonstrando comportamento pseudoplástico em todas as condições avaliadas. Na modelagem, para todas as amostras analisadas, o modelo da Lei da Potência apresentou os melhores ajustes. A partir dos valores encontrados de energia de ativação pode-se observar que tanto o melaço de cana-de-açúcar quanto o creme de levedura quando submetidos a elevadas temperaturas nos seus tratamentos comportam-se como fluidos. Estes resultados são coerentes com os observados na prática do processamento de bioetanol a partir da cana-de-açúcar e pode ser usado para fornecer dados suplementares aos existentes na literatura. Também o uso de procedimentos estatísticos e a modelagem matemática para correlacionar o efeito da temperatura e concentração de sólidos e

massa raramente tem sido abordada e é uma importante ferramenta para auxílio de gestores e consultores na melhoria dos processos produtivos.

E no capítulo 6 foi avaliada a reologia de caldos de fermentações de *Saccharomyces cerevisiae* SA-1 a 32 e 38°C de 0 a 10 horas, obtendo-se comportamento pseudoplástico a partir da primeira hora de fermentação para ambas as temperaturas. Foram observados comportamentos similares em processos fermentativos com outros diferentes microorganismos. Entre os quatro modelos testados, o modelo de Lei da potência foi o que mostrou melhor ajuste e representou de forma mais precisa o processo fermentativo em função do tempo e temperatura. Para o índice de consistência não foi encontrado um modelo em função da temperatura, devido ao comportamento complexo de k frente às duas temperaturas (32 e 38°C), onde uma temperatura intermediária é recomendada nos próximos trabalhos para poder descrever um modelo representativo. Já para o índice de comportamento do fluido, foi construído um modelo em função de temperatura e tempo de fermentação, devido à relação decrescente de η em relação a t .

Autorizo a reprodução deste trabalho.

São José do Rio Preto, 04 de março de 2015

DANIELE CRISTINA DOS SANTOS BOFO