

Álcool Combustível



Tecnologia da Fabricação do Etanol

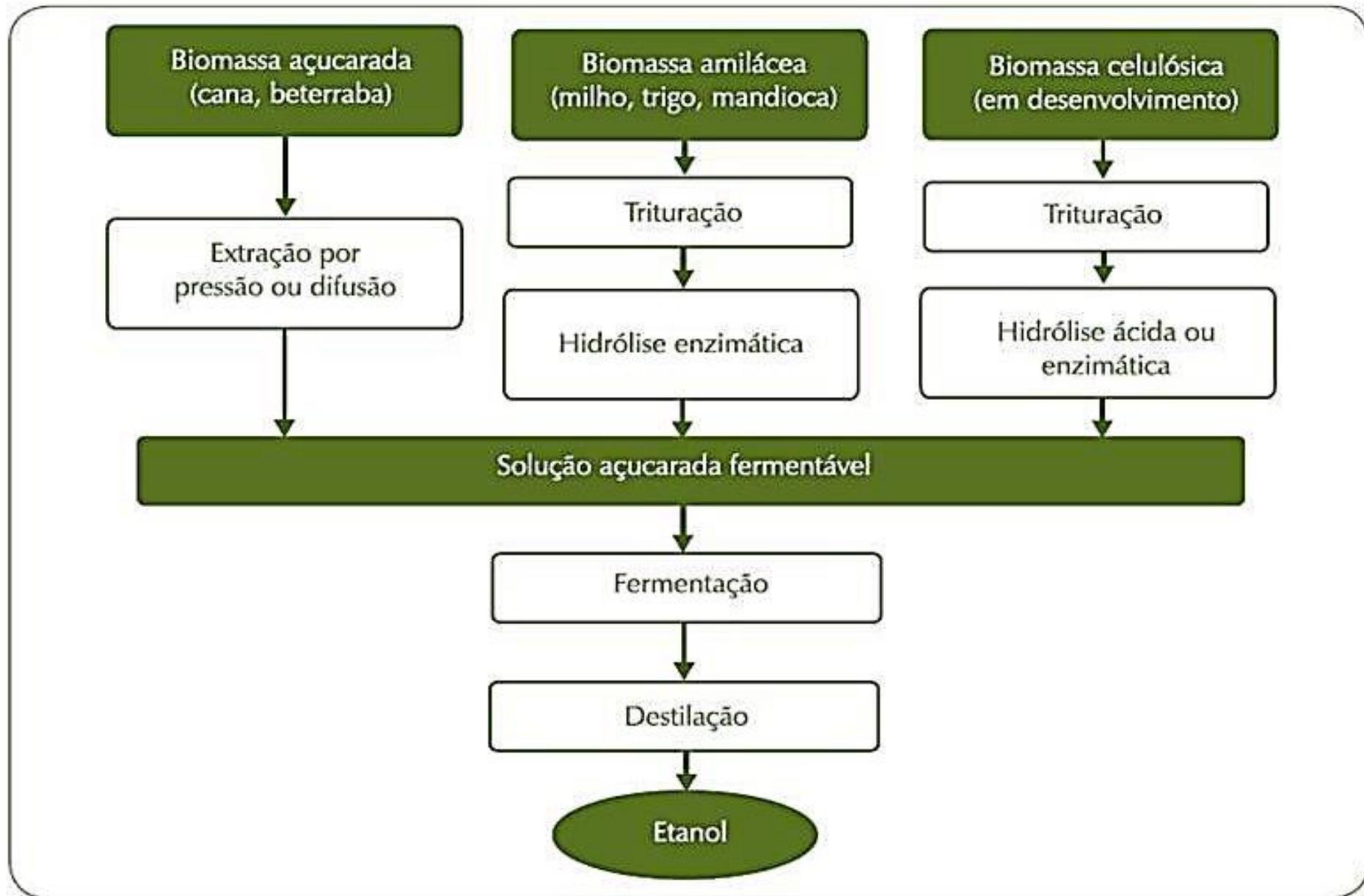


Matérias prima e preparo do mosto para produção de etanol

A. Matéria prima e preparo do mosto

3

- Sacarinas
- Amiláceas
- Celulósicas



Fonte: Elaboração de Luiz Augusto Horta Nogueira.



Mandioca (*Manihot esculenta*)

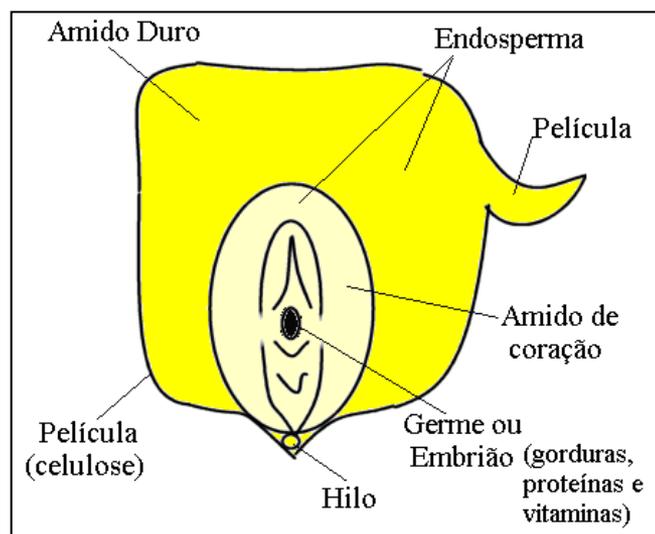
Componentes	Película parda %	Entre casca %	Cilindro central %	Raiz total %
Água	60 – 70 %	70 – 80	60 – 70	60 – 70
Fécula	—	15 – 20	25 – 35	18 – 35
Açúcares	—	0,1 – 0,5	—	—
Celulose	13 – 18	1,0 – 2,0	0,2 – 0,5	0,3 – 1,5
Proteínas	1,3 – 1,8	1,5 – 2,0	0,4 – 0,7	0,5 – 1,5
Mat. Graxas	1,5 – 2,0	0,2 – 0,4	0,1 – 0,2	0,1 – 0,3
Cinzas	2,0 – 3,0	0,7 – 1,0	0,5 – 0,8	0,5 – 1,2
Não dosadas	1,0 – 2,0	2,3 – 2,8	0,1 – 0,2	0,5 – 1,0



Milho

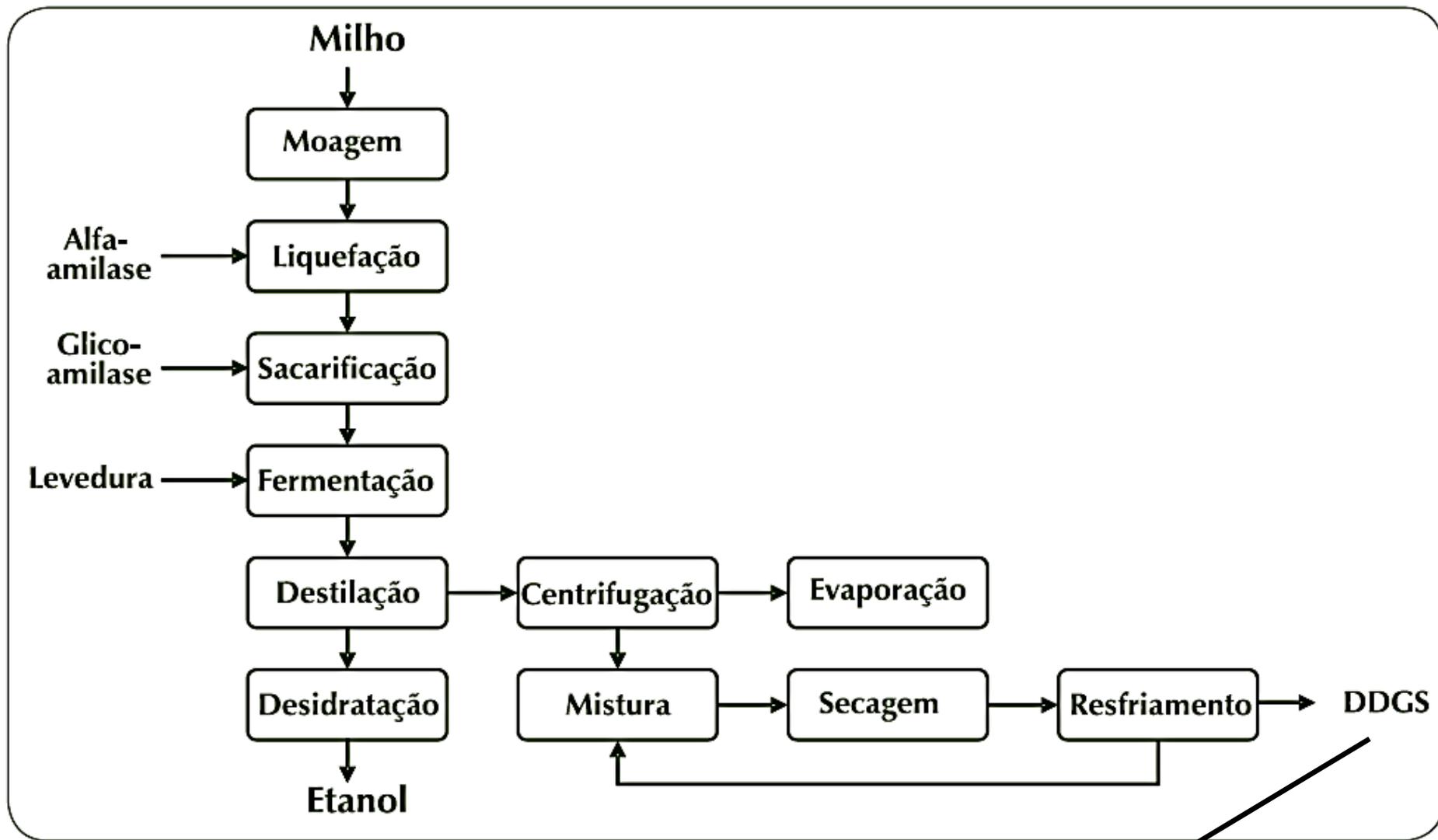
(*Zea mays*)

Elemento	Porcentagem
Água	10,5 (9,2 – 15,4)
Sólidos Totais	89,5 (78 – 96)
Carboidratos totais	70,5 (60 – 78)
Amido	66,5 (56 – 78)
Fibras totais	2,5 (2 – 4)
Matéria Nitrogenadas (zeína)	11,0 (6 – 12)
Matéria graxa	4,0 (3,0 – 6,0)
Celulose	3,0 (1,0 – 8,5)
Cinzas, %	1,5 (1,0 – 2,5)
P ₂ O ₅	0,3
K ₂ O	0,3
MgO	0,11
CaO	0,02
Vitaminas A, B1, B2 e E	Variável



Fonte: Watson (1987), Johnson (1991), Hosney (1986) e Embrapa Milho e Sorgo (2000).

Figura 14 – Diagrama de fluxo do processo via seca para a produção de bioetanol de milho



Fonte: Wyman (1996).

Dried Distillers Grains with Solubles

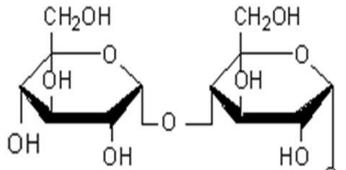
Tratamento da matéria prima

Amido

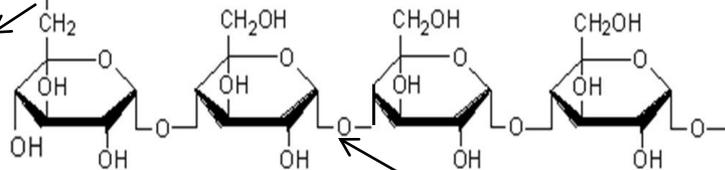
75%

Amilopectina

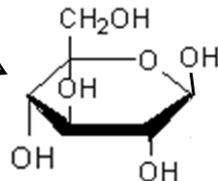
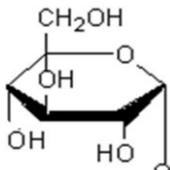
Polímeros ligados por pontes glicosídicas α -1,4, com aproximadamente, 4% de α -1,6, dando a ela a estrutura ramificada.



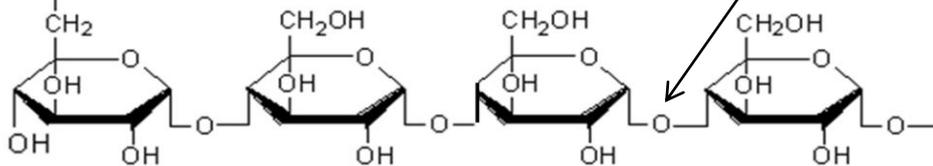
Amiloglucosidase terminal



Amiloglucosidase



α -amilase



Suspensão de farelo + água (12% de amido)



\leftarrow α -amilase

pH 5,6 e aquecimento gradual até 45 °C



1 hora com agitação



Aquecimento gradual até 90 °C



1 hora com agitação



Resfriamento até 60 °C



Ajuste de pH a 4,5



\leftarrow amiloglucosidase

24 horas/60 °C com agitação



Filtragem e prensagem



Resíduo fibroso final



Hidrolisado



Trigo (*Triticum aestivum*)

Ocupa o primeiro lugar em volume de produção mundial. No Brasil, a produção anual oscila entre 5 e 6 milhões de toneladas.

Proteína bruta	7 – 18%
Amido	60 – 68%
Umidade	8 – 18%
Extrato etéreo	1,5 – 2%
Minerais	1,5 – 2 %
Celulose	2 – 2,5%

Lima, 2010 Matérias- primas dos alimentos



Cevada (*Hordeum vulgare*)

- 4º cereal mais colhido no mundo
- Sacarificação → enzimas do malte (mosturação)

Composição da semente de cevada e do cereal moído

Sementes	Cevada
Farinha	70,05
Cascas	18,75
Umidade	11,2
	100,0
Farinha	
Amido	67,18
Matéria fibrosa (glúten, amido e lignina)	7,29
Gomas	4,62
Glúten	3,52
Albumina	1,15
Fosfato de cálcio com albumina	0,24
Umidade	9,37
Perdas	1,49
	100,00

A.2 Matérias-primas sacarinas

11

- **Beterraba açucareira**



1 Composição centesimal de raiz de beterraba açucareira

Componente	Mínimo	Máximo	Média
Umidade	78	82	80,5
Matéria seca	17	21	19,5
Cinza	0,9	1,25	1,13
Fibra e celulose	1,52	2,2	1,90
Matéria graxa	0,28	0,47	0,30
Açúcares	12,5	16,7	14,5
Material nitrogenado	1,11	2,6	1,32
Nitrogênio	0,178	0,41	0,26

Fonte: HORSIN-DÉON, 1900.

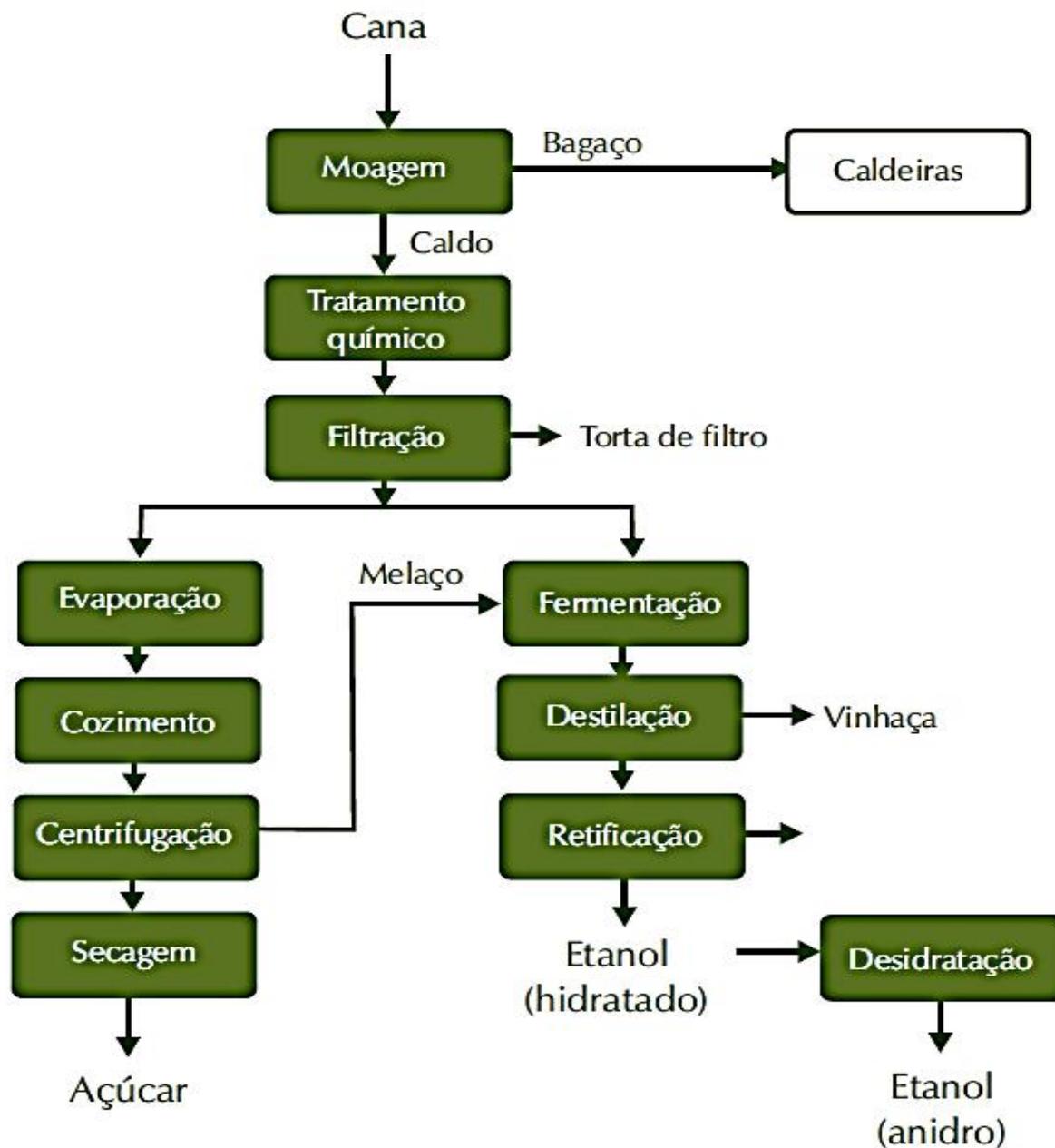
Matérias-primas sacarinas

12

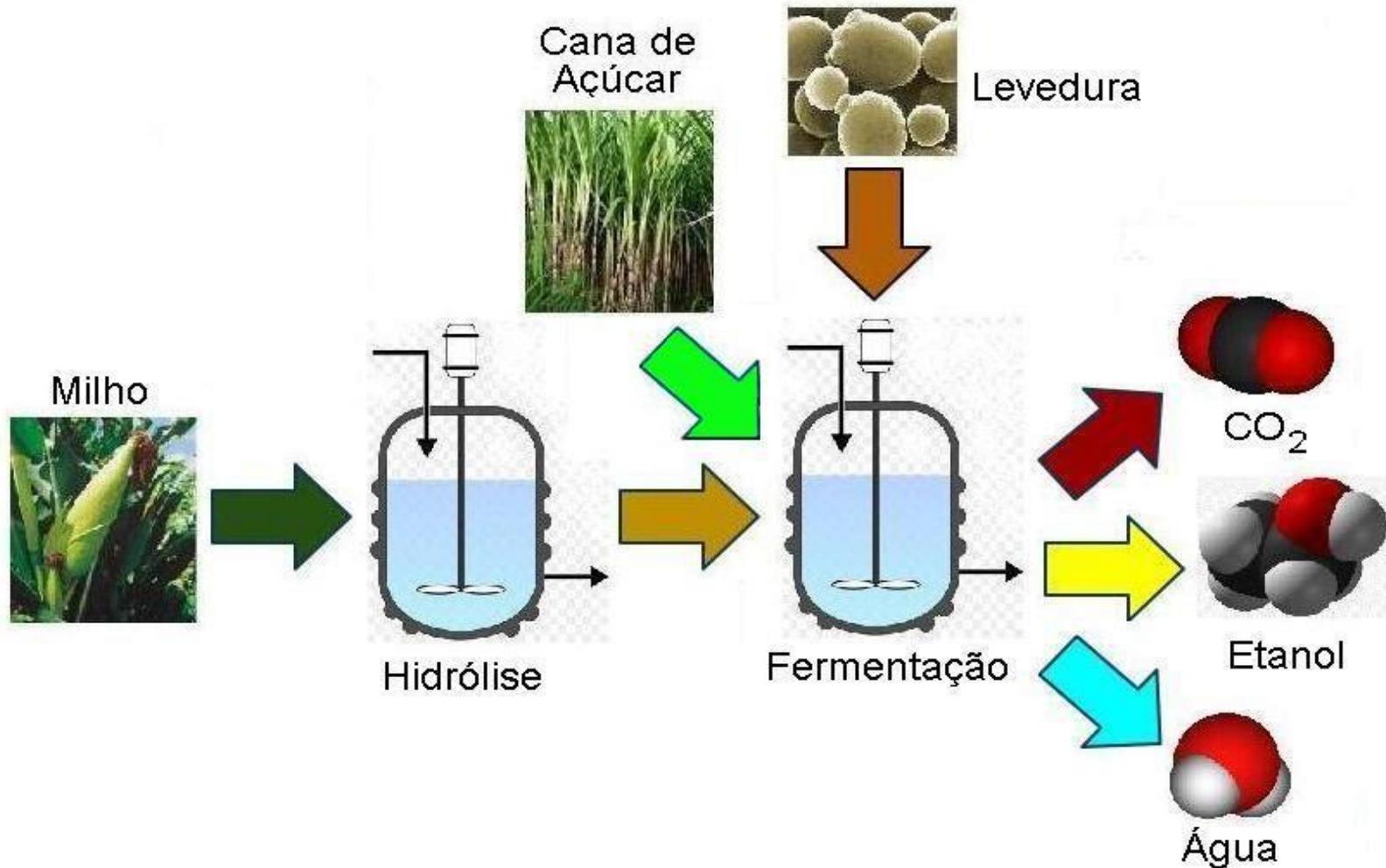
- Cana-de-açúcar



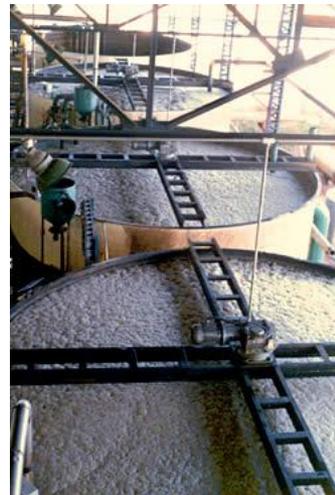
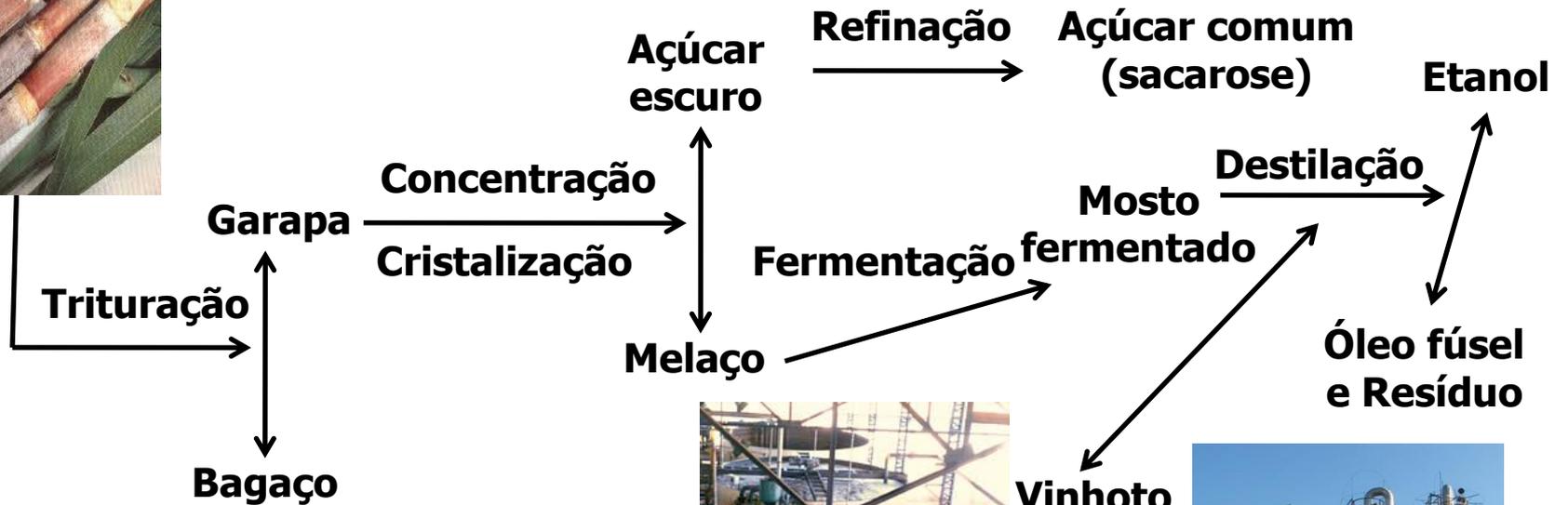
Elementos		Valores (%)
		Médio
Água, %	69 – 75	74
Açúcares, %	12 – 20	13,5
Sacarose, %	11 – 18	12,2
Glicose, %	0,2 – 1	0,70
Levulose, %	0,2 - 0,5	0,40
Fibra, %	11 - 13	12,5
Celulose, %	6 – 8	6,88
Lignina, %	2 – 3	2,50
Pentosana (xilana), %	2 – 3	2,50
Goma (arabana), %	0,4 – 0,7	0,62
Cinzas, %	0,35 – 0,8	0,65
SiO ₂ , mg.Kg ⁻¹		0,33
K ₂ O, mg.Kg ⁻¹	1200 - 2500	0,16
P ₂ O ₅ , mg.Kg ⁻¹	60 – 300	0,09
CaO, mg.Kg ⁻¹	100 – 350	0,03
SO ₃ , mg.Kg ⁻¹	120 – 300	0,03
N, mg.Kg ⁻¹	200 – 600	0,01
MgO, mg.Kg ⁻¹	44 - 200	0,01
Matéria Nitrogenadas, mg. Kg ⁻¹	200 - 600	0,40
Aminoácidos (como ác. Aspático), %	0,10 a 0,30	0,20
Albuminóides, %	0,07 a 0,15	0,12
Amidas, %	0,03 a 0,11	0,07
Gorduras e Ceras, mg. Kg ⁻¹	150 - 350	250
Substâncias pécticas, gomas e mucilagem	150 - 250	200
Ácidos Orgânicos, mg. Kg ⁻¹	100 – 550	150



Biocombustíveis de Primeira Geração



Álcool a partir da cana de açúcar



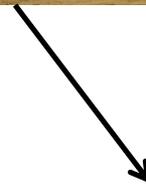
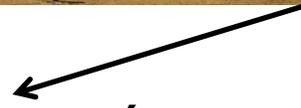
Produção de etanol acoplada a de açúcar

1000 Kg de
cana de açúcar



70 L de álcool e
910 L de vinhoto

90 Kg de açúcar



12 L de álcool e
156 L de vinhoto



Produção de etanol: 28,1 bilhões de litros.

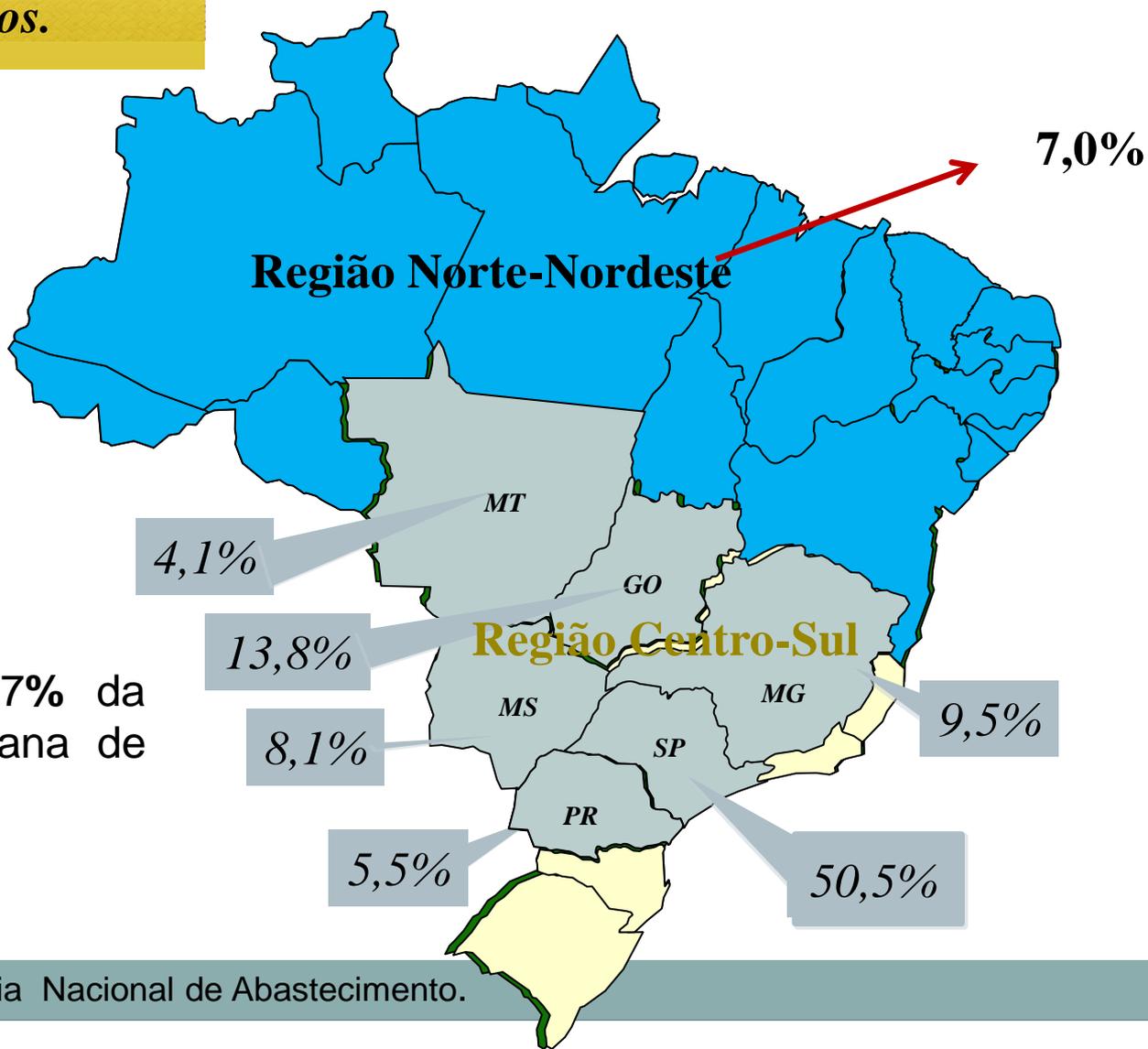
Safra 2014/15

☐ Álcool hidratado: **16,6 bilhões.**

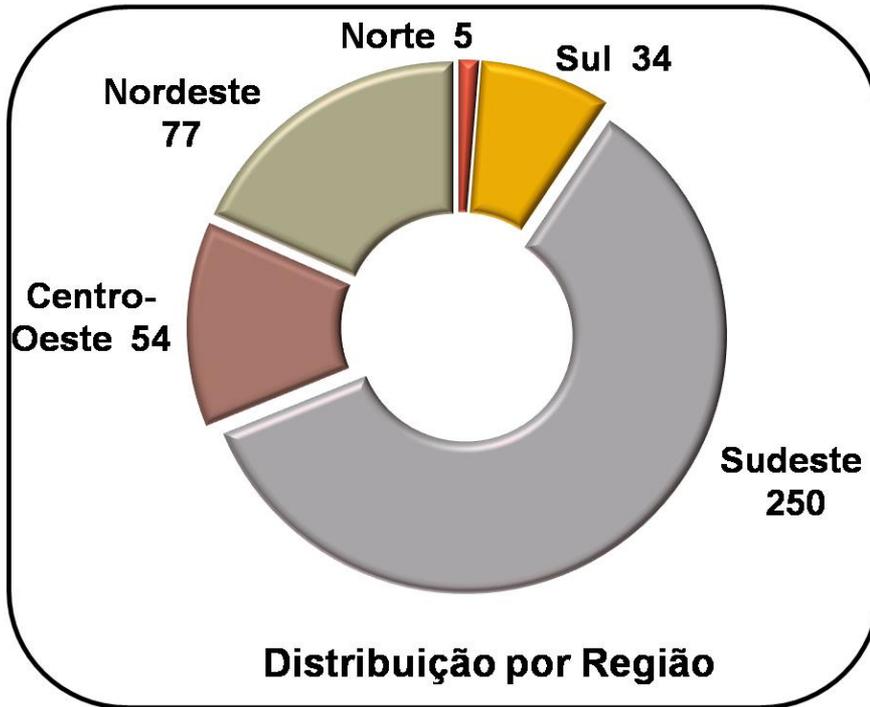
☐ Álcool anidro: **11,6 bilhões.**

☐ Região Centro-Sul = 93%.

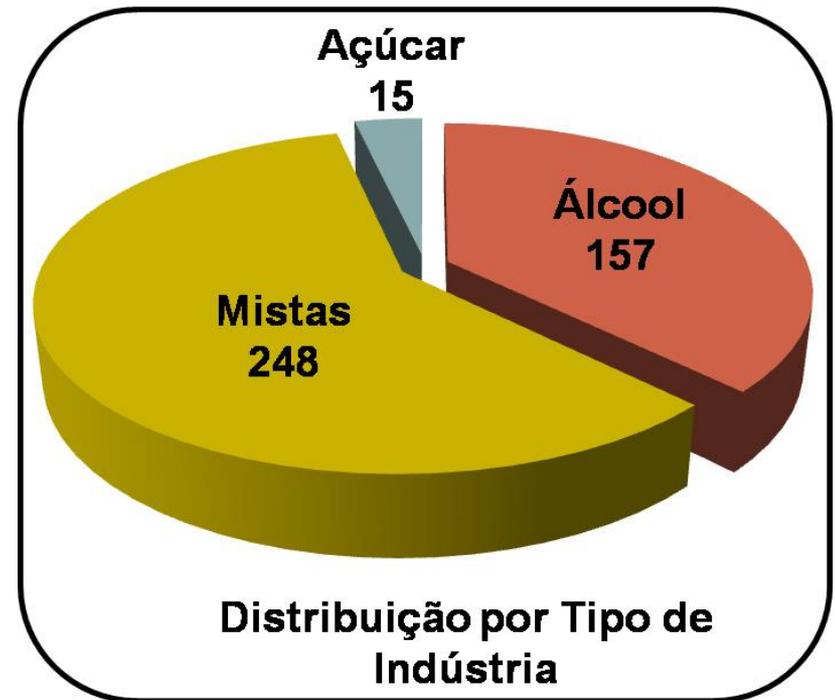
☐ Matéria prima: 57% da área plantada de cana de açúcar.



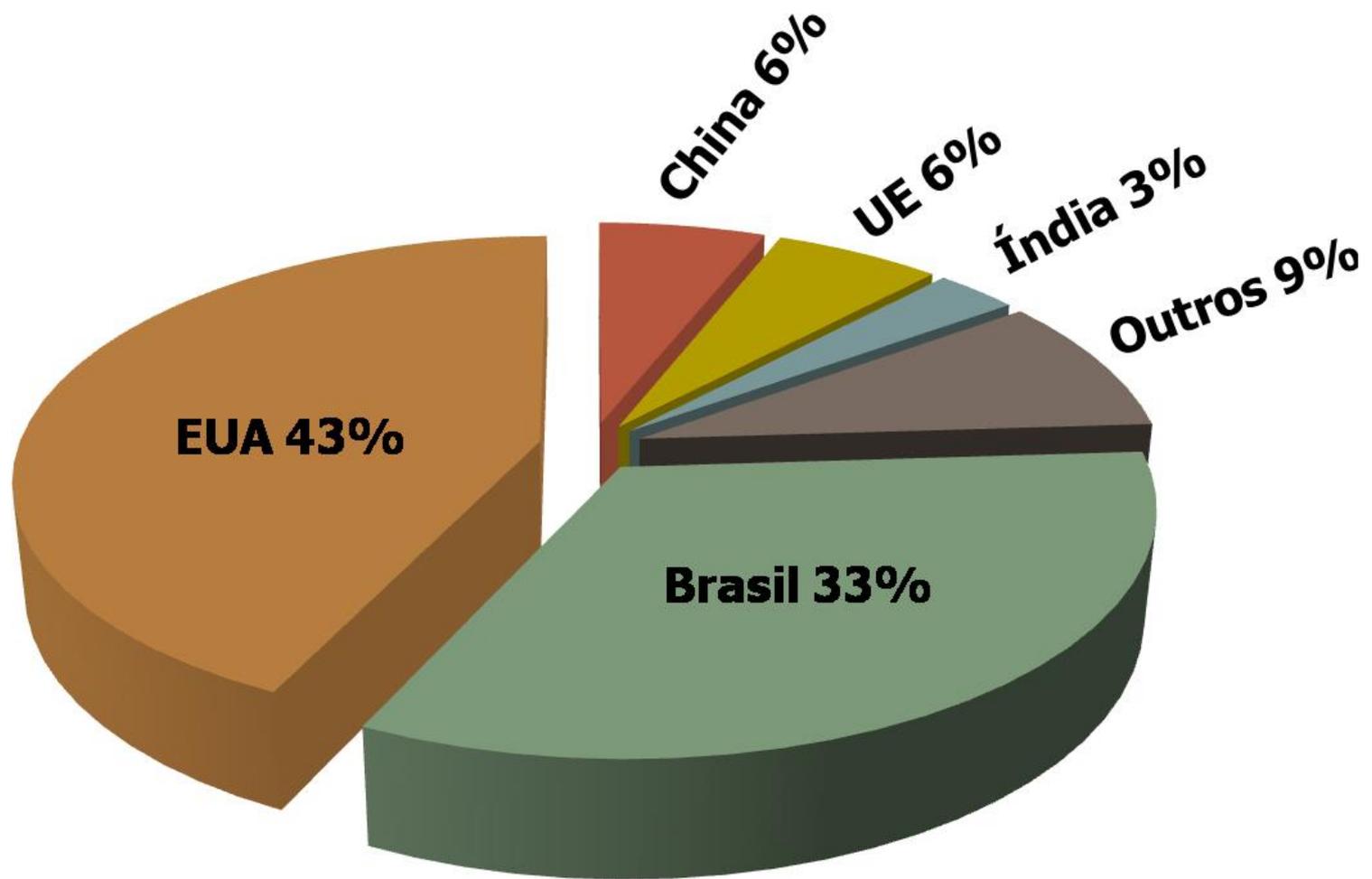
Usinas no Brasil



Fonte: MAPA



Divisão mundial na produção de etanol



TRATAMENTOS INICIAIS

21

PREPARO DO MOSTO

B. PREPARO DO MOSTO

22

- Líquido açucarado passível de ser fermentado
- Cuidados:
 - Concentração de açúcares totais
 - Acidez total e pH
 - Suplementação com nutrientes

Mosto

23

- Condições ótimas:
 - temperatura, pH, nível de oxigênio dissolvido, etc.
- fontes dos elementos “principais”
 - C, H, O, N
- fontes dos elementos “secundários”
 - P, K, S, Mg
- vitaminas
- fontes de elementos “traços” (quantidades mínimas)
 - Ex. Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, etc.

Agentes da fermentação

24

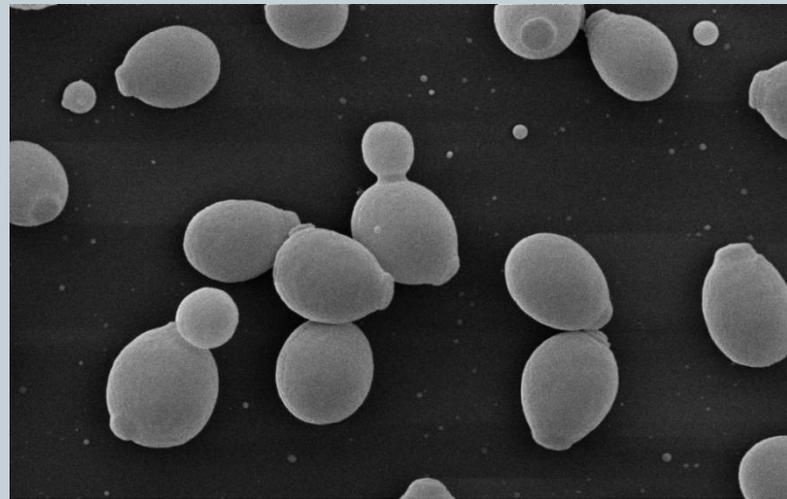
alcoólica

ESALQ / USP

MORFOLOGIA DAS LEVEDURAS

25

- leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) → unicelulares, frequentemente ovais, arredondadas e as elípticas.
 - Comprimento: 5 - 16 micra
 - largura: 3 - 7 micra



CITOLOGIA

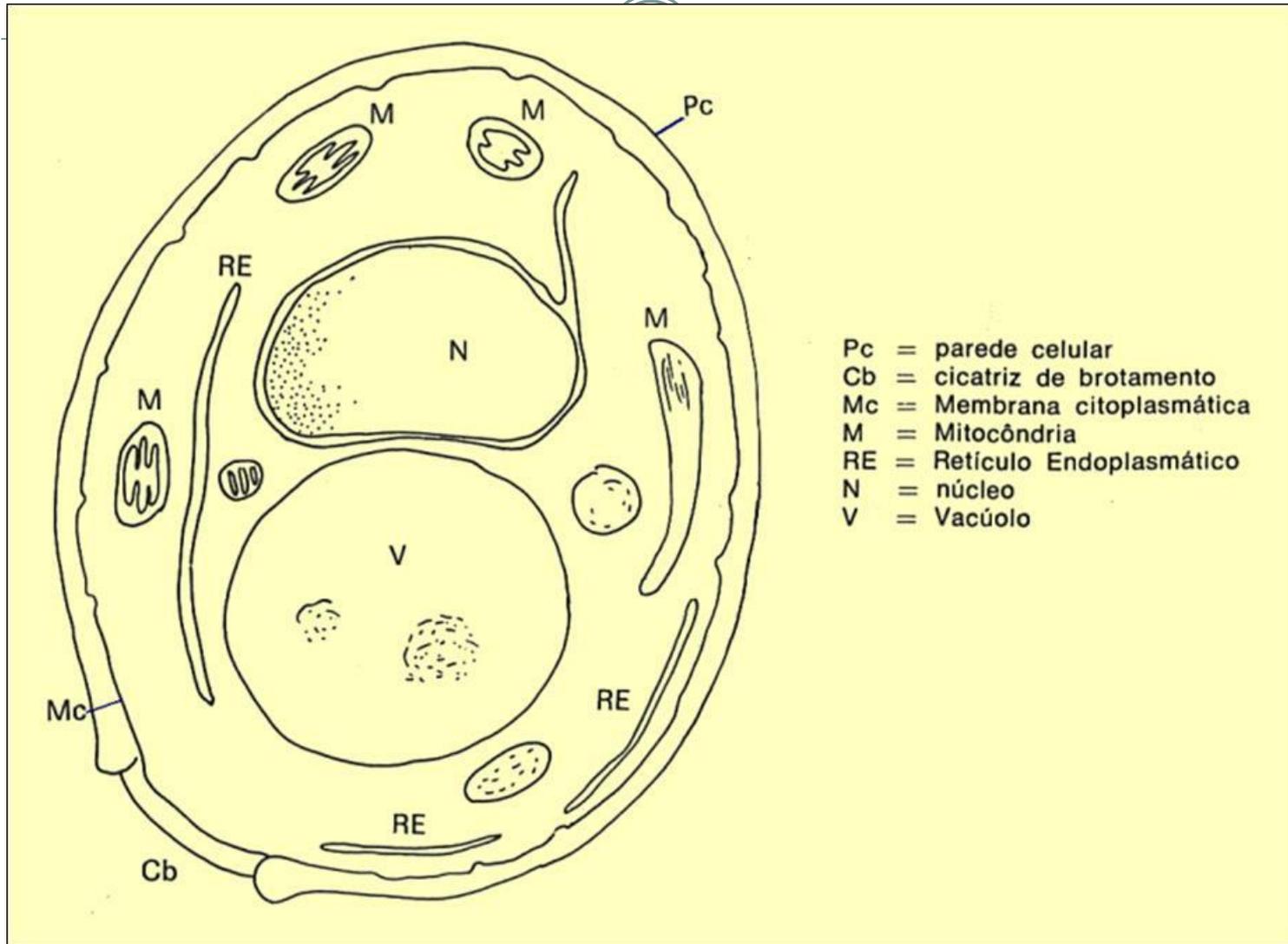
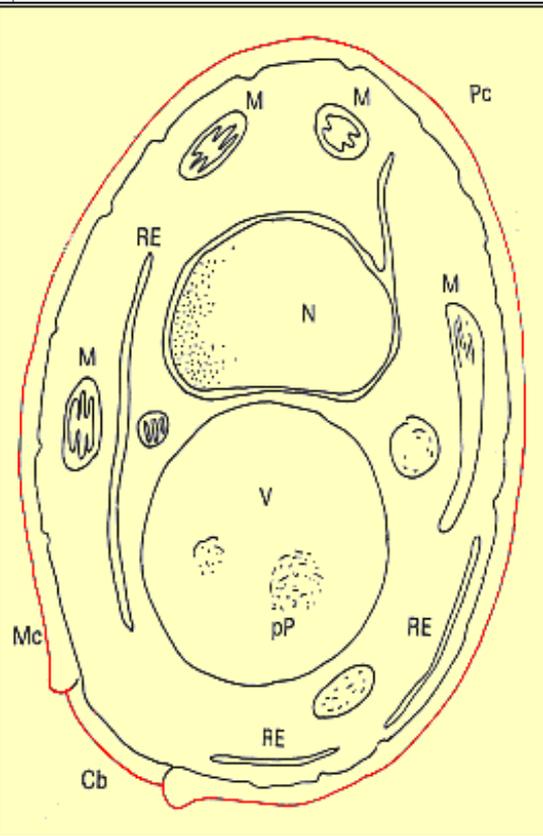


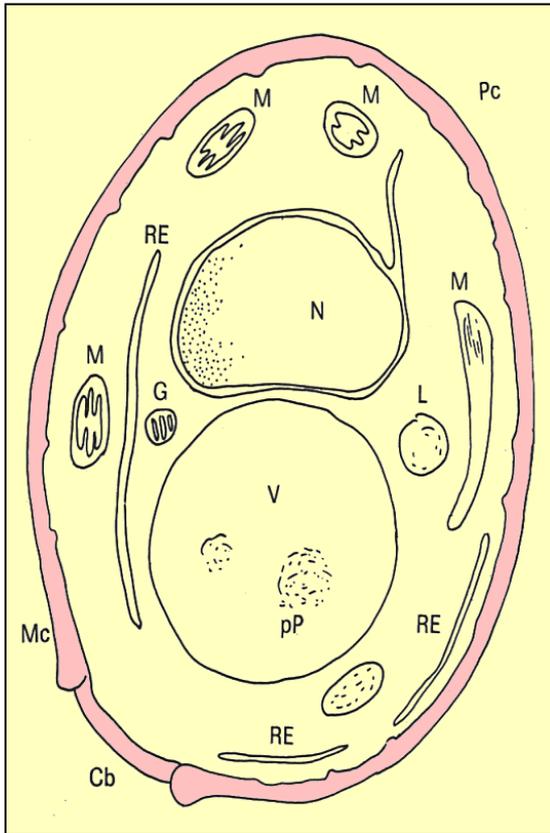
Diagrama de uma célula de *S. cerevisiae*

(1) Parede celular

- Enzimas Extracelulares: invertase (translocação e desdobramento das fontes para utilização pelo citoplasma).



(2) Membrana citoplasmática ou plasmalema



- Integridade e estabilidade
- Permeabilidade seletiva (controle de translocação de compostos do meio externo ao interior da célula e vice-versa).

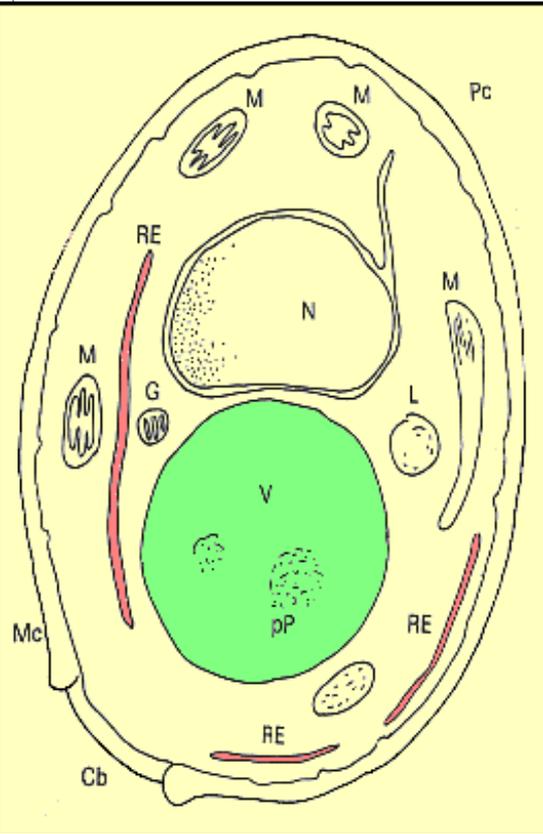


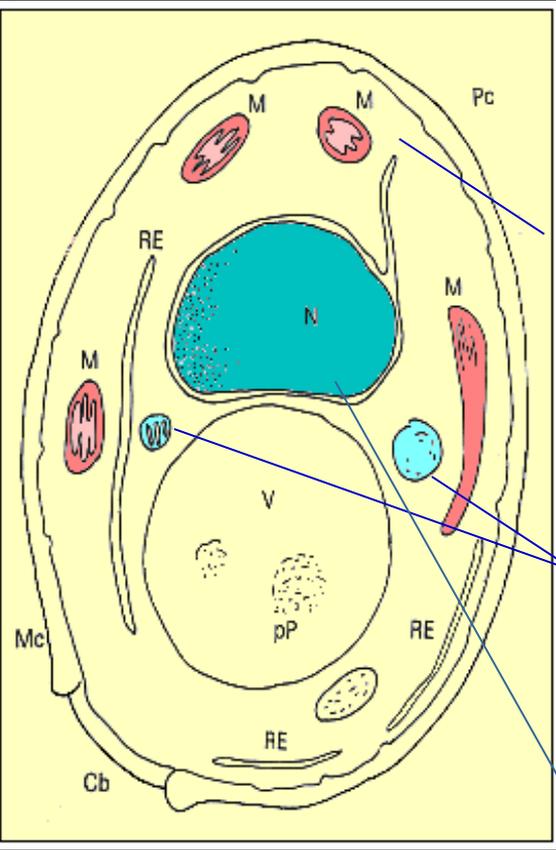
(3) Retículo Endoplasmático

- Ligada à síntese de proteínas.

(4) Vacúolo

- Armazenador temporário: enzimas





(5) Mitocôndria

- é conversão da energia aeróbica (ATP); síntese de proteínas e RNA.

(6) A célula contém reserva de nutrientes.

- Glicogênio, lipídeos,...

(7) Núcleo

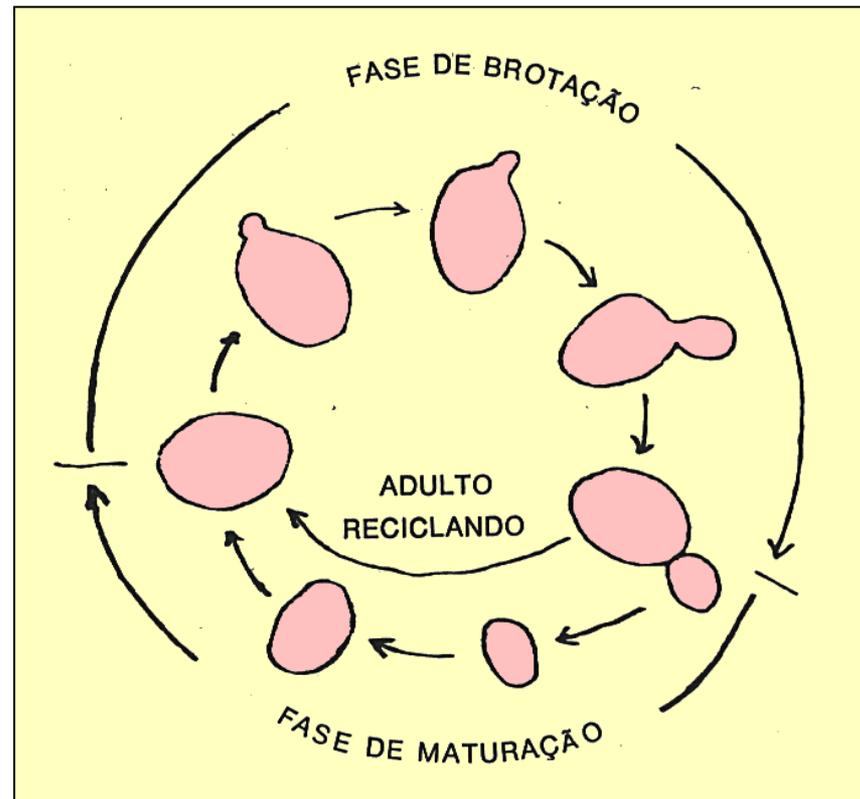
REPRODUÇÃO EM LEVEDURAS

(a) brotamento ou gemulação (multiplicação vegetativa) - assexuado -

(b) esporulação (formação de “ascos”)

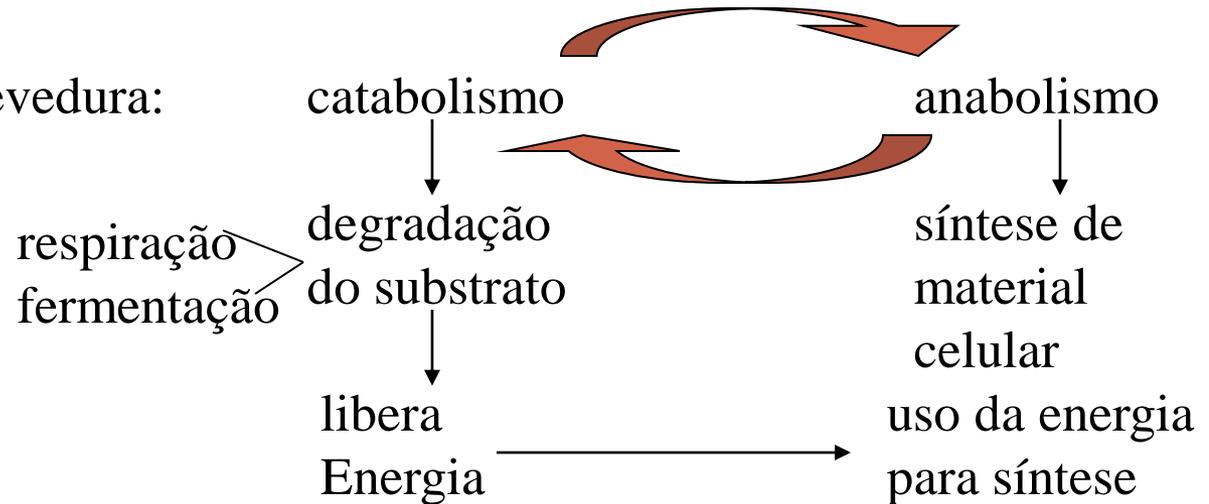
(a) brotamento

Ciclo vegetativo de
leveduras alcoólicas.



FISIOLOGIA E E METABOLISMO DAS LEVEDURAS

- Metabolismo de levedura:



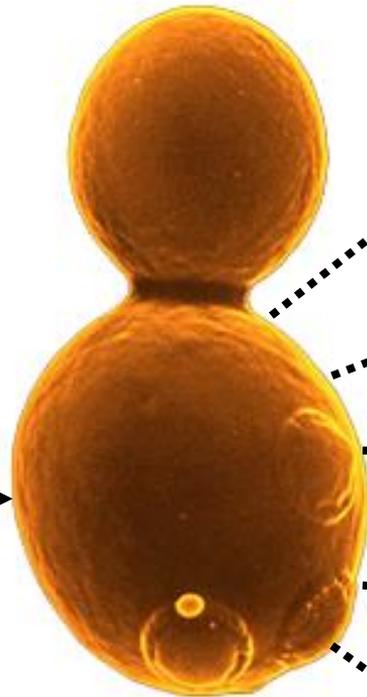
- (1) Respiração → oxidação biológica de substratos orgânicos sob sistemas multienzimáticos que catalisam a oxidação → transporte de elétrons na cadeia respiratória onde há ativação do oxigênio (acceptor e-) e formação de água.
- (2) Fermentação → reações em que compostos orgânicos atuam como substratos e como agentes de oxidação, em uma seqüência ordenada de reações enzimáticas.

Açúcares

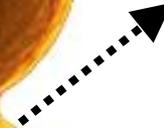
Glicose

Frutose

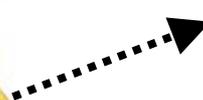
Maltotriose



Energia (ATP)



Etanol



CO₂



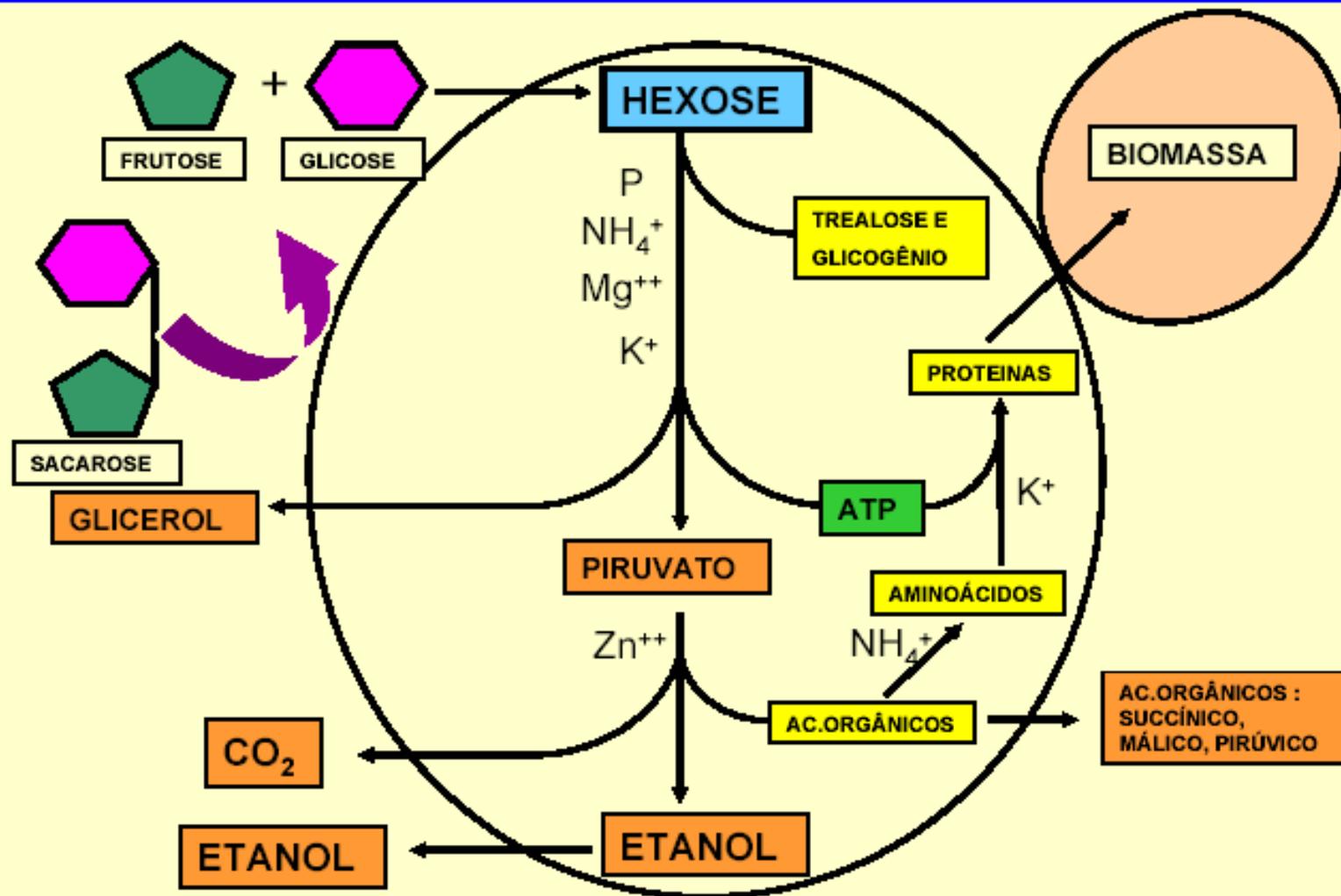
Ésteres



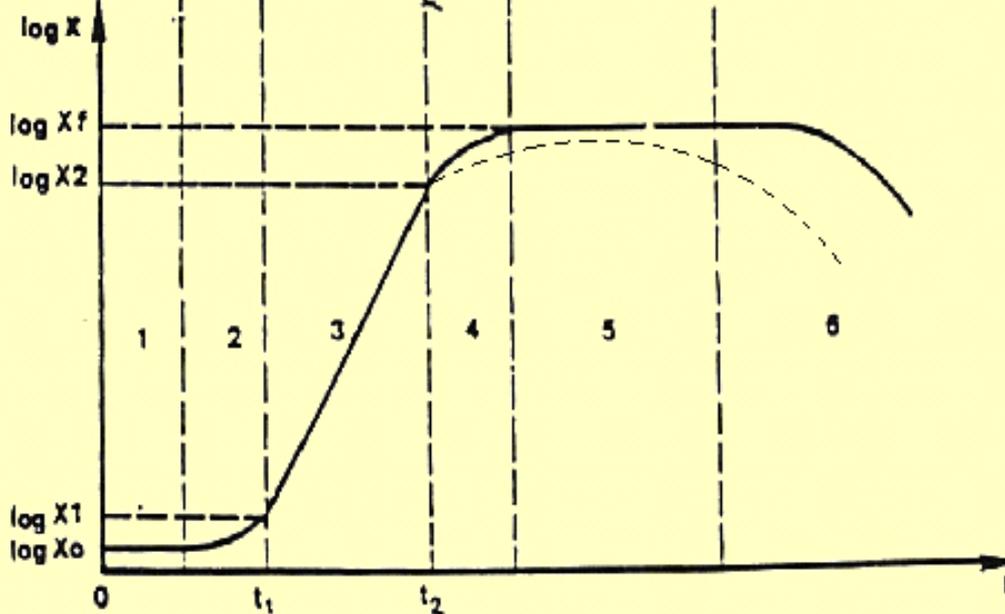
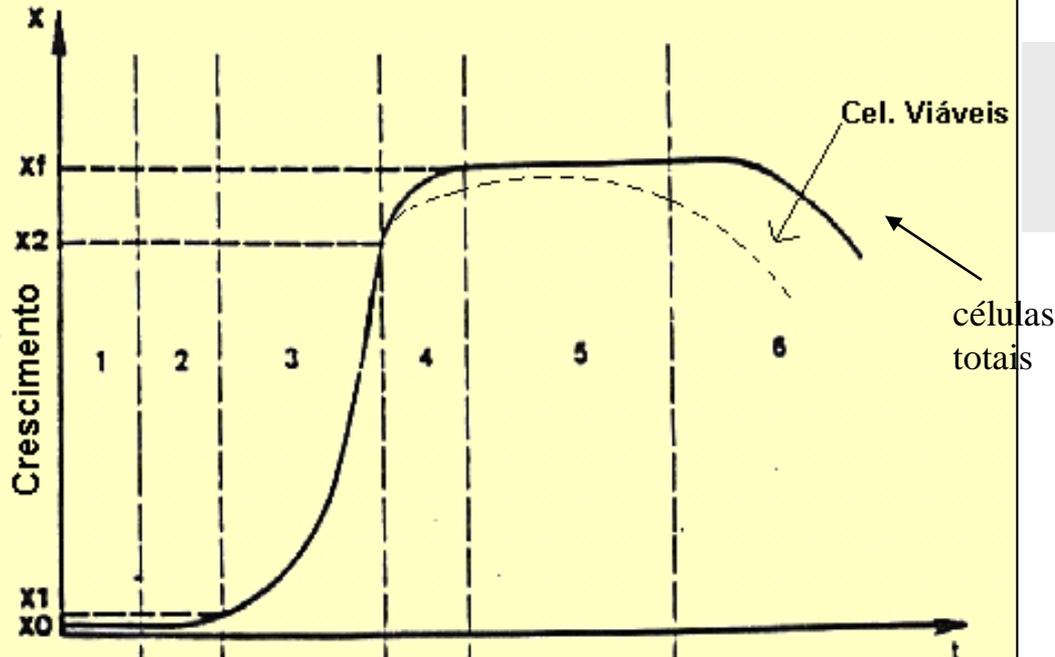
Álcoois superiores



A FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA



DESENVOLVIMENTO DAS LEVEDURAS



Desenvolvimento ou crescimento
→ referente aumento populacional (multiplicação celular)

Fases de crescimento das leveduras em fermentação

- 1 - Lag-fase
- 2 - Fase de aceleração do crescimento
- 3 - Fase exponencial de crescimento
- 4 - Fase de desaceleração do crescimento
- 5 - Fase estacionária
- 6 - Fase de declínio

(1) **Fase “Lag”** → adaptação, em função:

- ✓ linhagem de levedura;
- ✓ idade do cultivo antes da transferência do meio;
- ✓ composição dos meios de cultivo anterior e novo.



(2) **Fase de Aceleração** → aumento gradual da velocidade de multiplicação celular.

(3) **Fase Exponencial** → aumento exponencial do número de células, cada célula se divide a intervalos constantes de tempo.

Caracteriza-se por :

- aumento exponencial do n° de células da população
- intenso metabolismo e estabiliza o tempo de geração das leveduras
- grande quantidade de produtos de excreção, metabólitos intermediários, temperatura e outros fatores alteram rapidamente a composição
- duração é controlada → composição e estado físico do meio dependendo do n° de células por unidade de volume e a acumulação de metabólitos e produtos finais (inibidores);

(4) **Fase Estacionária** - caracteriza-se

- ✓ n° de células na cultura permanece quase constante por um período de tempo
- ✓ há um baixo consumo de energia
- ✓ ocorre a manutenção da viabilidade até esgotamento das reservas.

Dentre os fatores decisivos tem-se:

- depleção de nutrientes do meio;
- acúmulo de produtos finais tóxicos.

(5) **Fase Declínio** –

- ✓ o número de células que morrem excede o número de células novas, que será função dos fatores:
 - ✓ composição do meio (esgotamento de nutrientes, acúmulo de produtos finais, etc);
 - ✓ condições físicas e químicas do meio (pH, temperatura, etc.)

Produção Sucroalcooleira

**Fatores físicos e químicos que
influenciam a fermentação
alcoólica:**

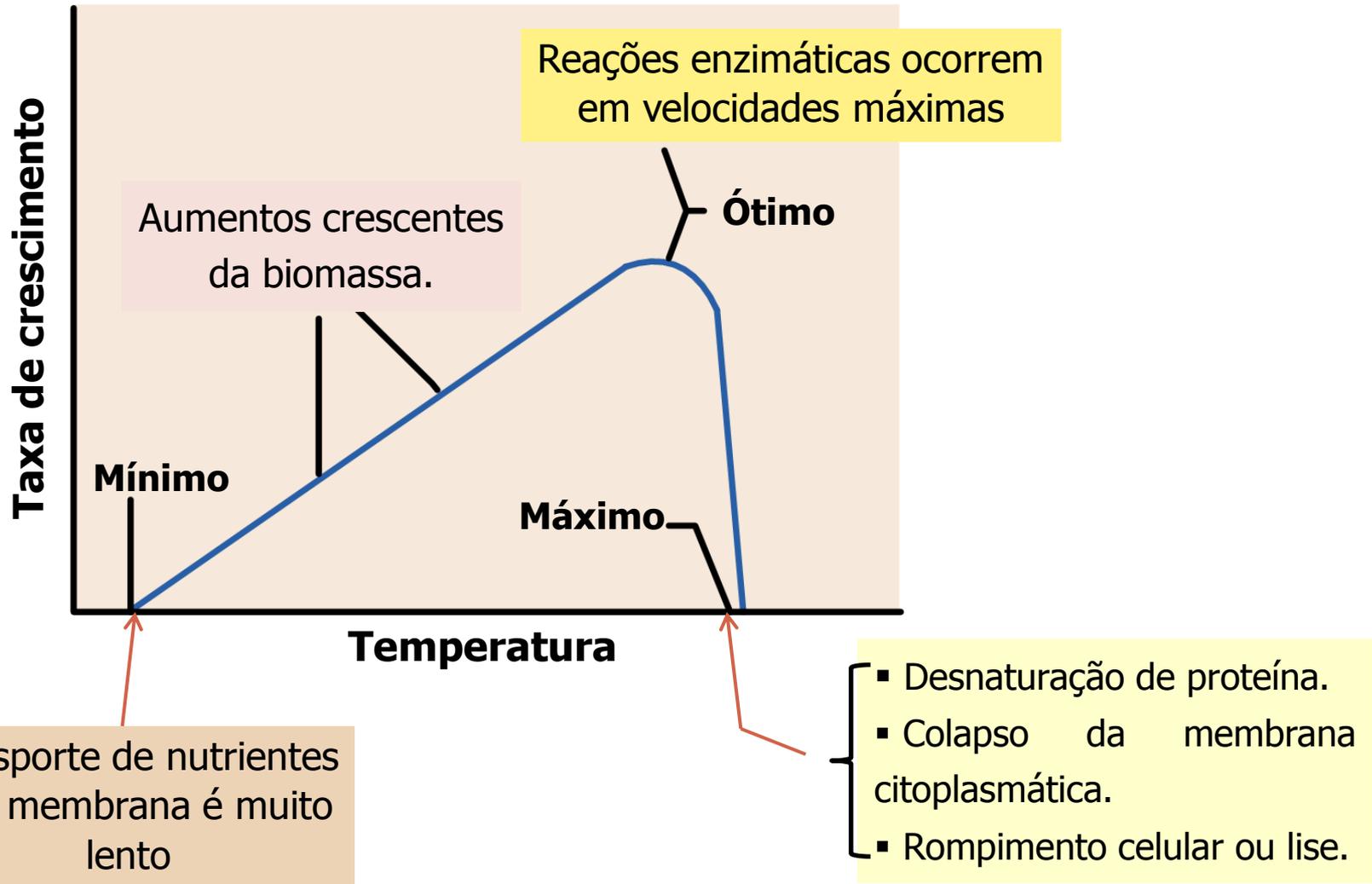
Efeitos da temperatura: **Temperatura**

- ❑ Fatores externos;
 - ❖ mudança na temperatura da água, clima, mosto.
- ❑ Fatores intrínsecos;
 - ❖ Calor liberado durante a fermentação.

Tabela: Influencia da temperatura na variação do tempo de geração e do coeficiente específico de crescimento para a linhagem da levedura *Saccharomyces cerevisiae*.

Temperatura	Tempo de geração	Coef. Espc. De Cresc. (g/l/h)
20	5.0	0.15
24	3.5	0.21
27	3.0	0.30
30	2.2	0.31
36	2.1	0.29
38	4.0	0.19
40	---	---

Taxa de crescimento X temperatura

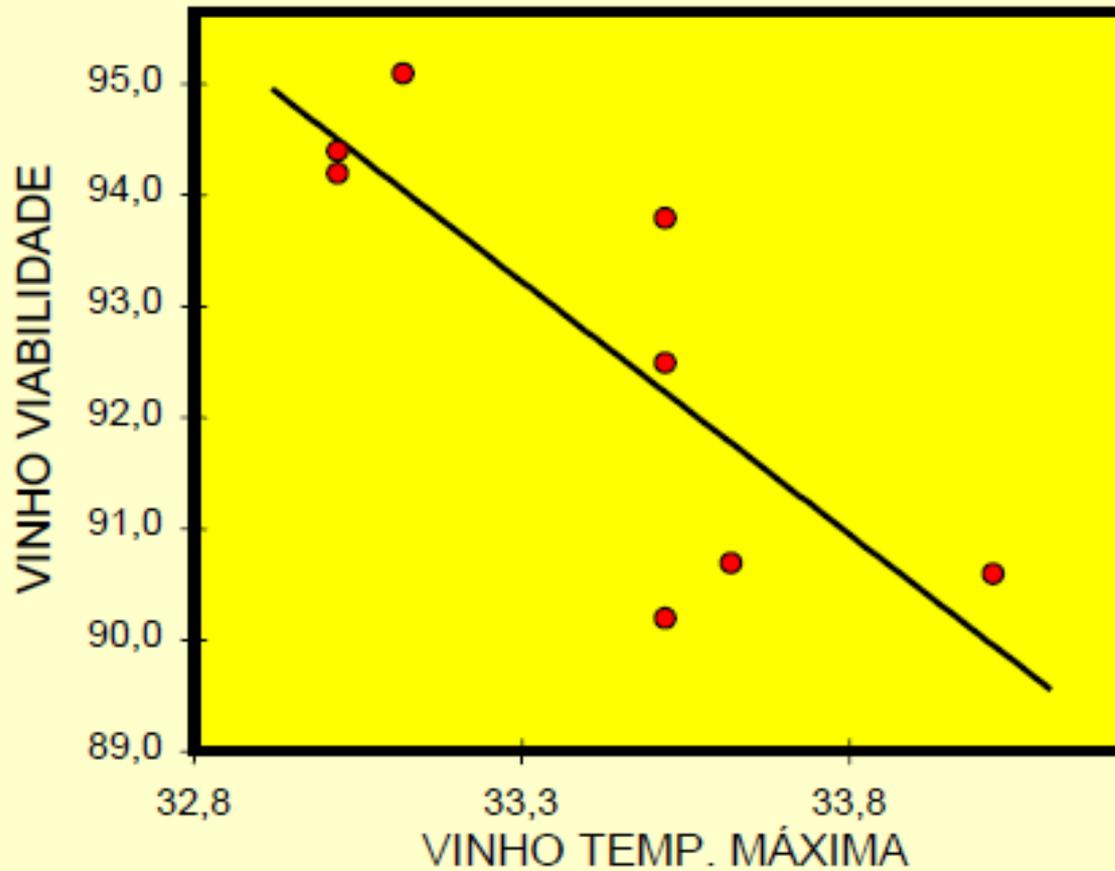


Temperatura da fermentação

- ❑ Influência direta sobre a fermentação.
- ❑ Favorece multiplicação bacteriana.
- ❑ Floculação.
- ❑ Acima de 35 °C afeta o desempenho da levedura.
- ❑ Redução da viabilidade de fermentação.
- ❑ Diminui rendimento da fermentação.

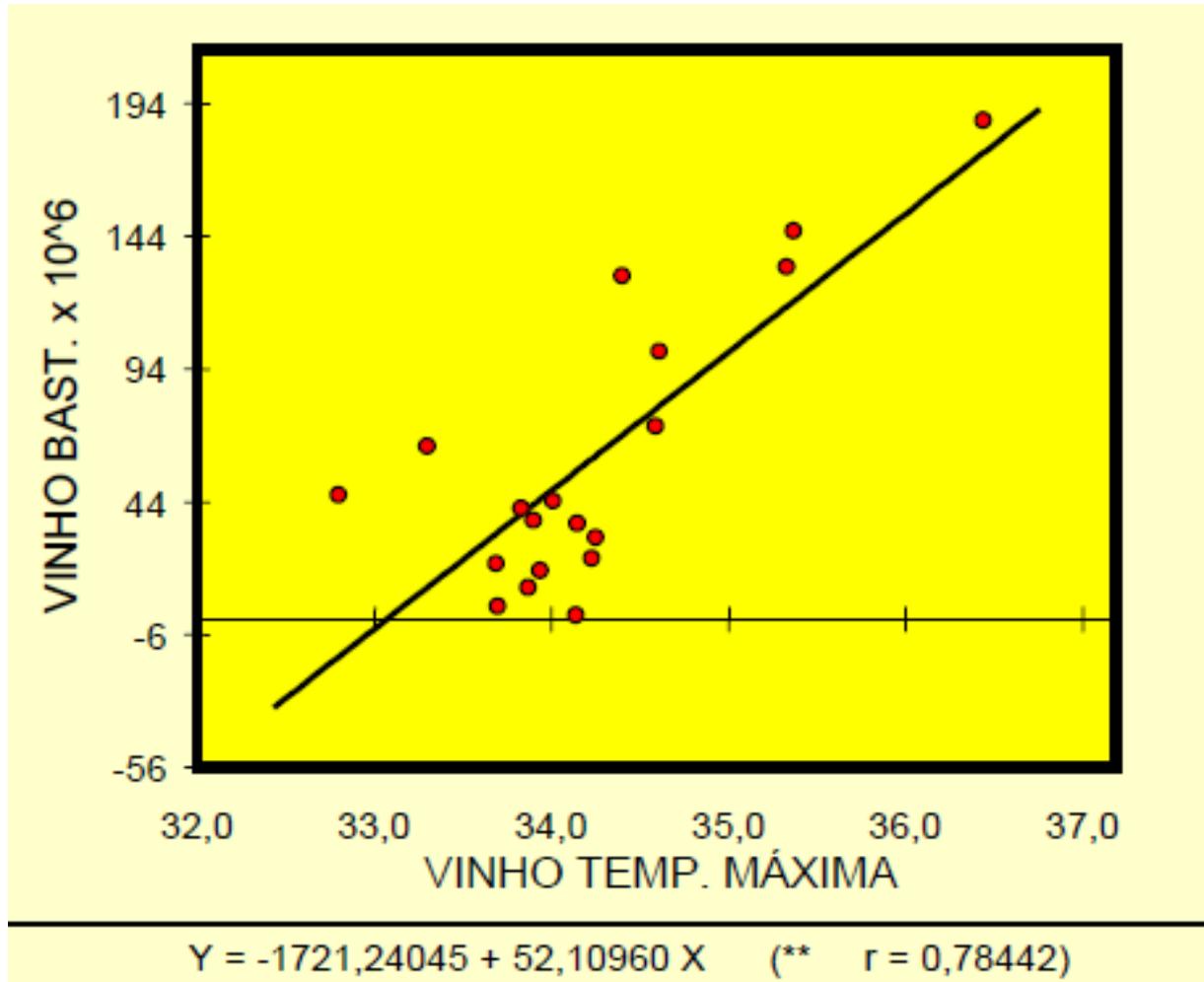
- Temperatura ótima;
 - ❖ Crescimento 26 a 30 °C.
 - ❖ Fermentação 28 a 34 °C.

Temperatura X Viabilidade

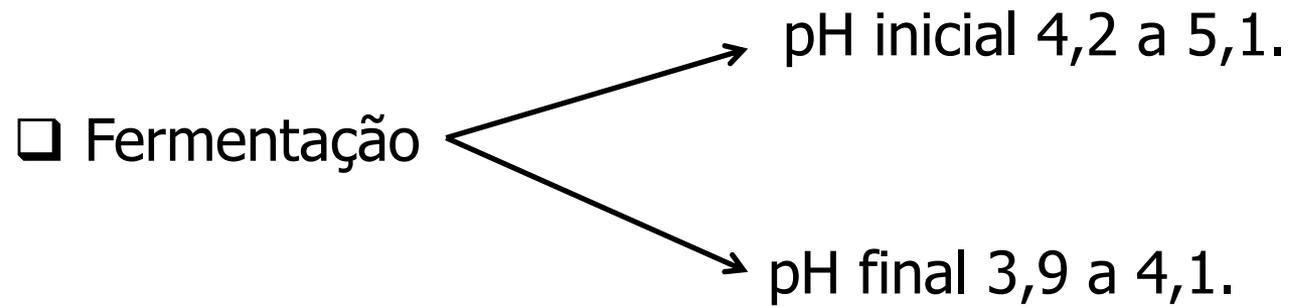


$$Y = 244,57798 - 4,54762 X \quad (* \quad r = -0,80498)$$

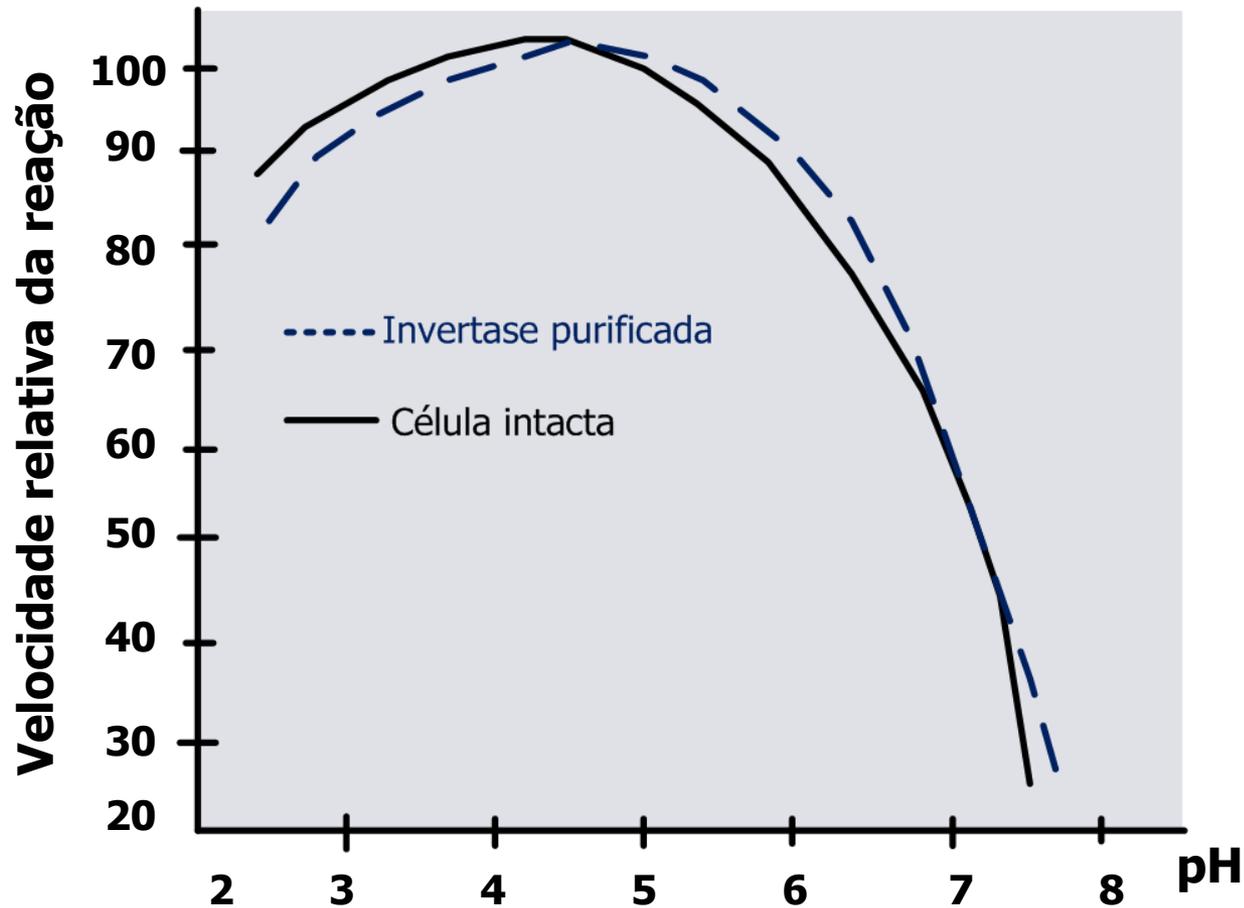
Temperatura X Contaminação do vinho



pH

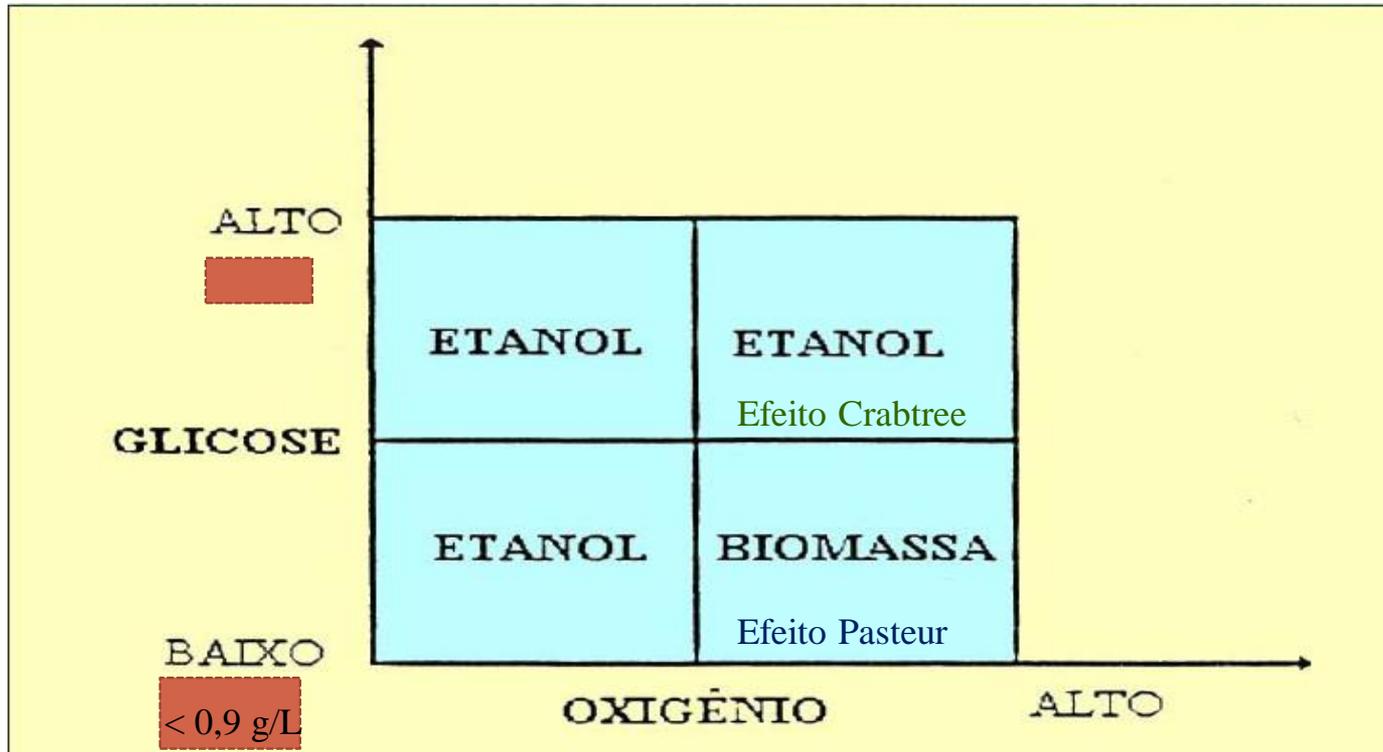


Efeito do pH na atividade de invertase da levedura



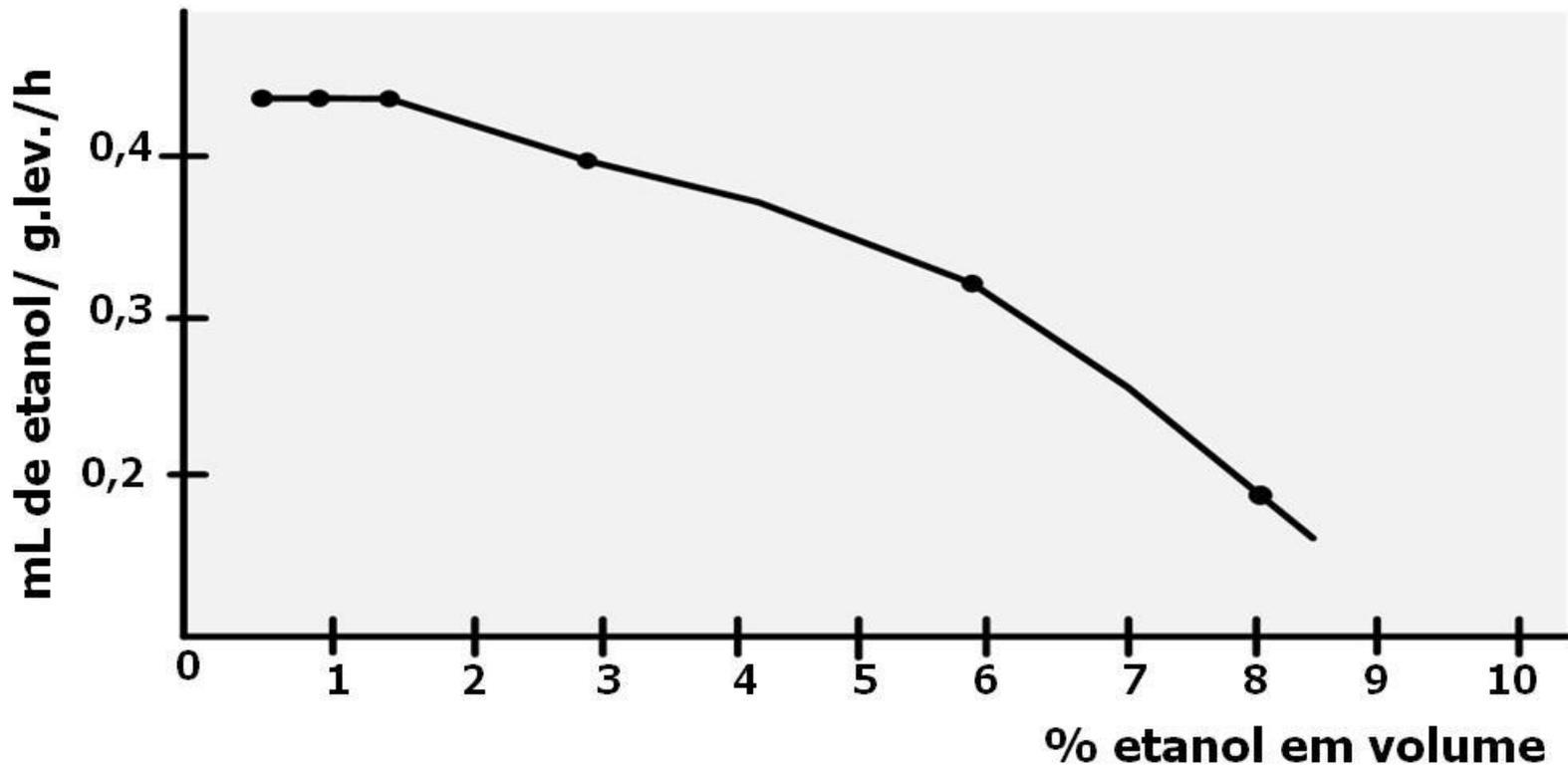
Condições ambientais (substrato x produto)

Efeito da concentração de etanol e glicose sobre o metabolismo de *S. cerevisiae*.



Efeito da concentração de etanol

- ❖ Inibe a atividade metabólica e leva a morte (sem condições de sobrevivência).
- ❖ Limite do vinho → 12% de álcool → variável (espécie e linhagem de leveduras e condições da fermentação).



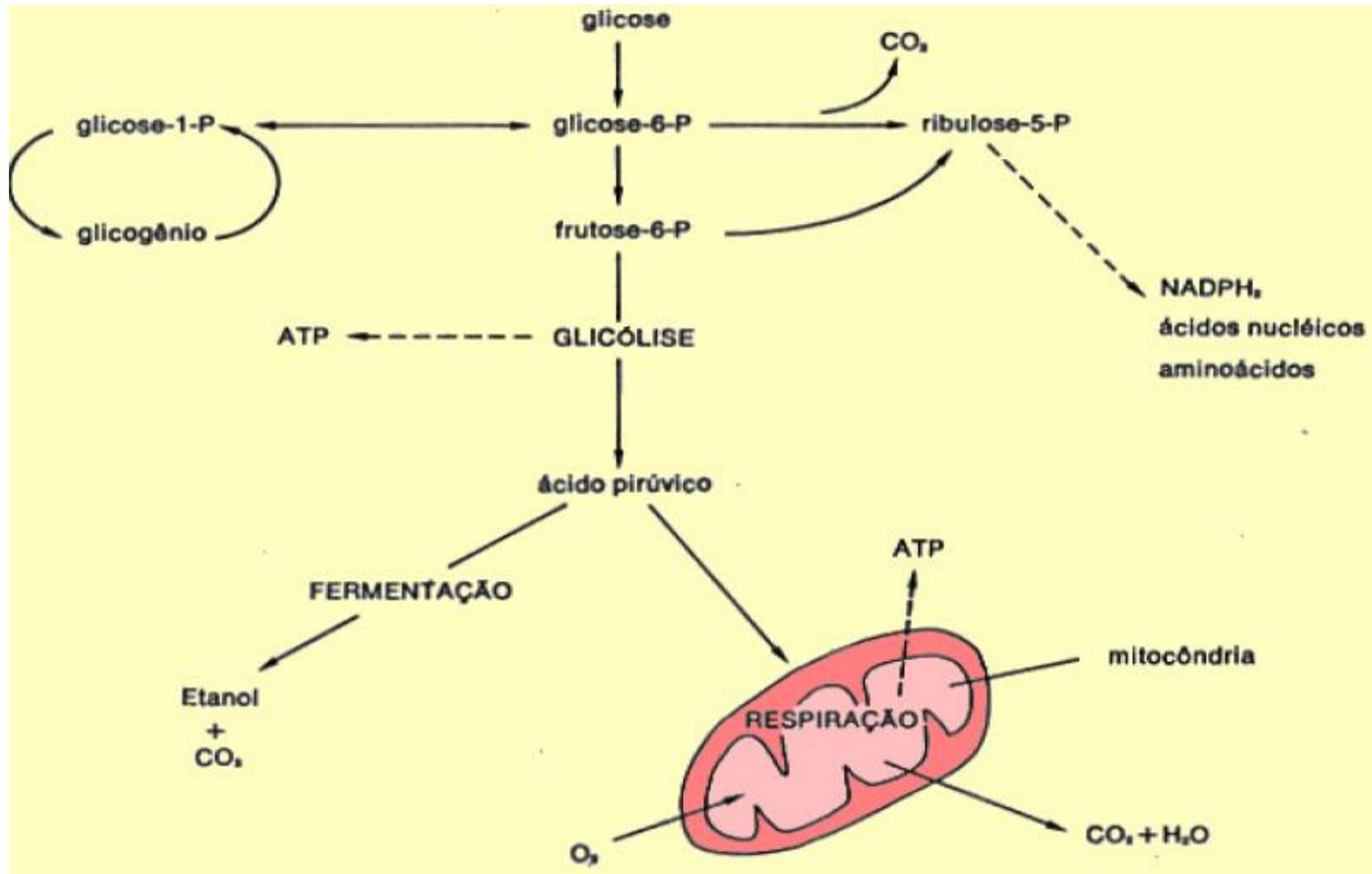
Leveduras com alto desempenho fermentativo

□ Suportar os estresses da fermentação Industrial com reciclo de células.

- ❖ Altas temperaturas;
- ❖ Elevados teores alcoólicos;
- ❖ Paradas (falta de açúcar);
- ❖ Agentes tóxicos (sulfito, alumínio, etc);
- ❖ Pressão osmótica;
- ❖ Contaminação bacteriana.

□ Sustentar alta viabilidade celular durante reciclos e apresentar boa eficiência em etanol.

Vias de degradação de carboidratos e a produção de etanol



PREPARO DO FERMENTO

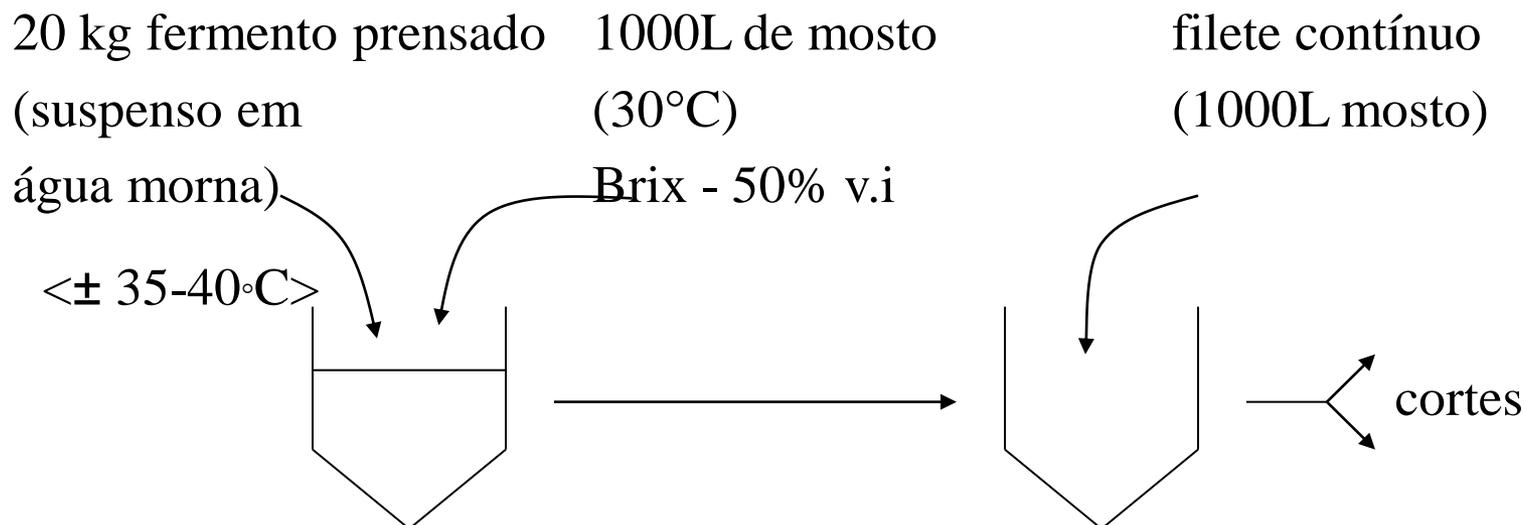
(1) Fermento Prensado

(2) Fermento selecionado

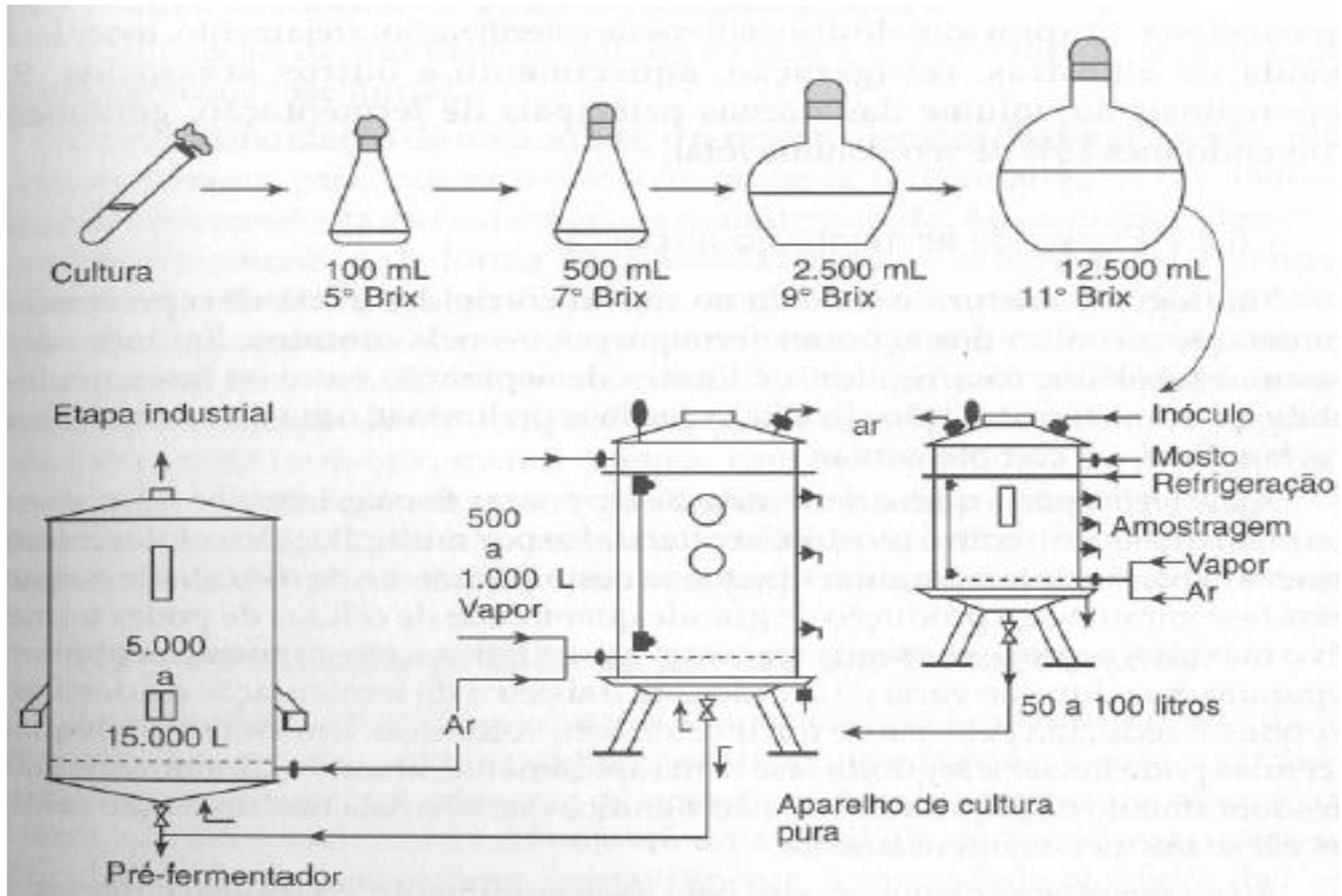
(3) Reciclo de células (Processo Industrial Brasileiro)

(1) Fermento Prensado ou liofilizado

Esquema:



(2) Fermento Seleccionado



Produção Sucroalcooleira



Processos industriais da condução da fermentação alcoólica



□ Processos de fermentação em batelada alimentada e contínua

Fases da Fermentação

Função

- Desprendimento de CO₂;
- Temperatura;
- Produção de etanol;
- Consumo de açúcares.

Preliminar ou Pré:

- ❖ Pequena elevação de temperatura;
- ❖ Multiplicação fermento (dreno de energia);
- ❖ Pouco etanol.

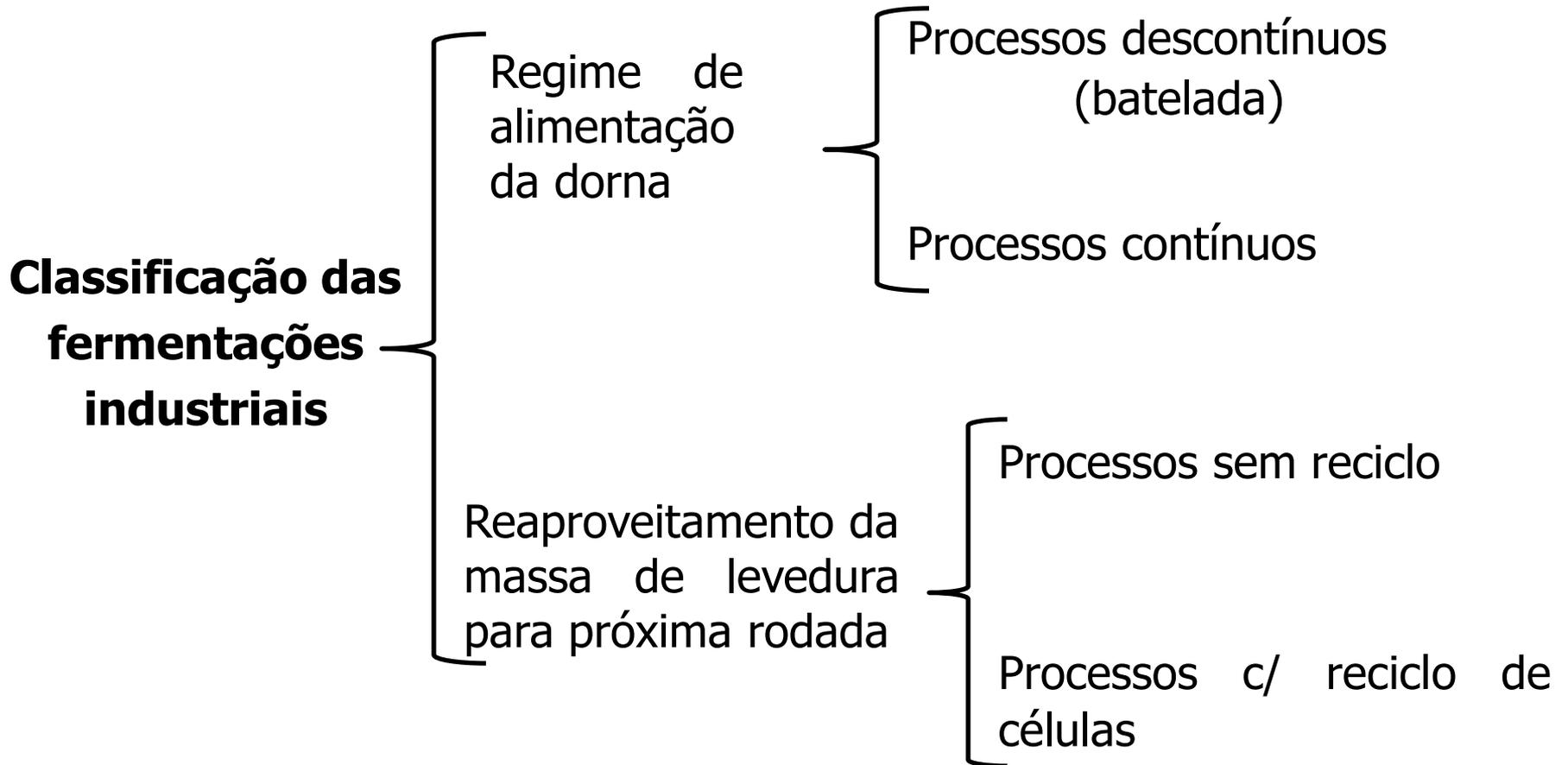
Principal ou Tumultuosa:

- ❖ Maior temperatura (°C);
- ❖ Produção de etanol;
- ❖ Maior espumas - meio anaeróbico;
- ❖ Atenuação do Brix - maior acidez.

Complementar ou pós-fermentação:

- ❖ A tranquilidade na superfície do vinho;
- ❖ Tendência de igualdade das temperaturas de fermentação e ambiente;
- ❖ Acentuado aumento da acidez.

Processos industriais na condução da fermentação do mosto



Processos descontínuos

Processos Intermitentes

Batelada simples

- A fermentação só tem início após o preenchimento do fermentador, momento em que se mistura o mosto com o fermento.
- Ideal para fermentações laboratoriais e farmacêuticas (pequena escala).
- Maior choque osmótico e dificuldade de adaptação.

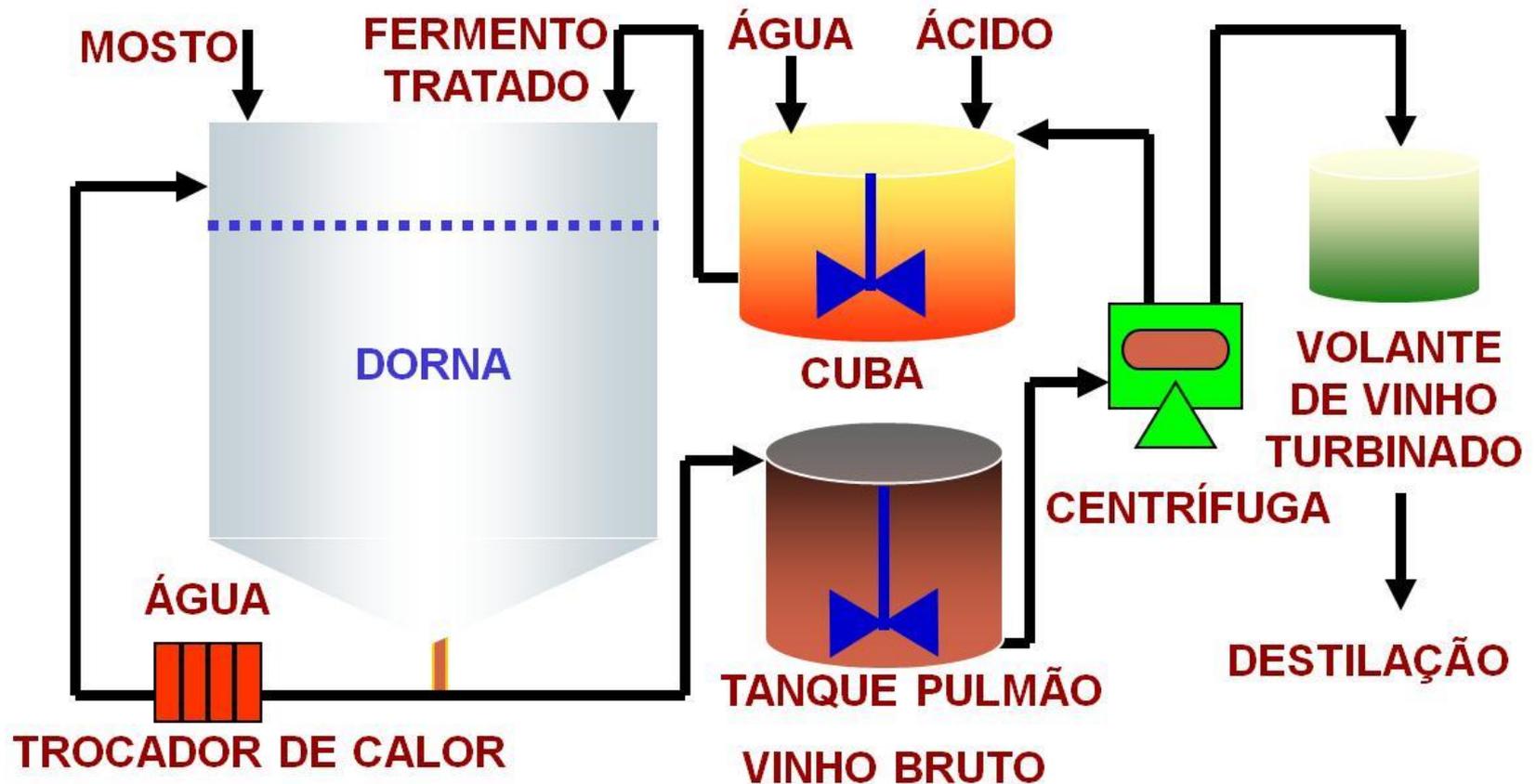
Batelada alimentada

- Mistura-se o mosto ao fermento conforme a dorna vai sendo abastecida.
- Método mais produtivo.
- Expões as leveduras a menores riscos de se tornarem inativas, comparado com o processo de batelada simples.

Tipos de processo de fermentação

Batelada Alimentada (Melle-Boinot)

Com centrifugação



Descontinua alimentada: Processo Melle-Boinot

Características:

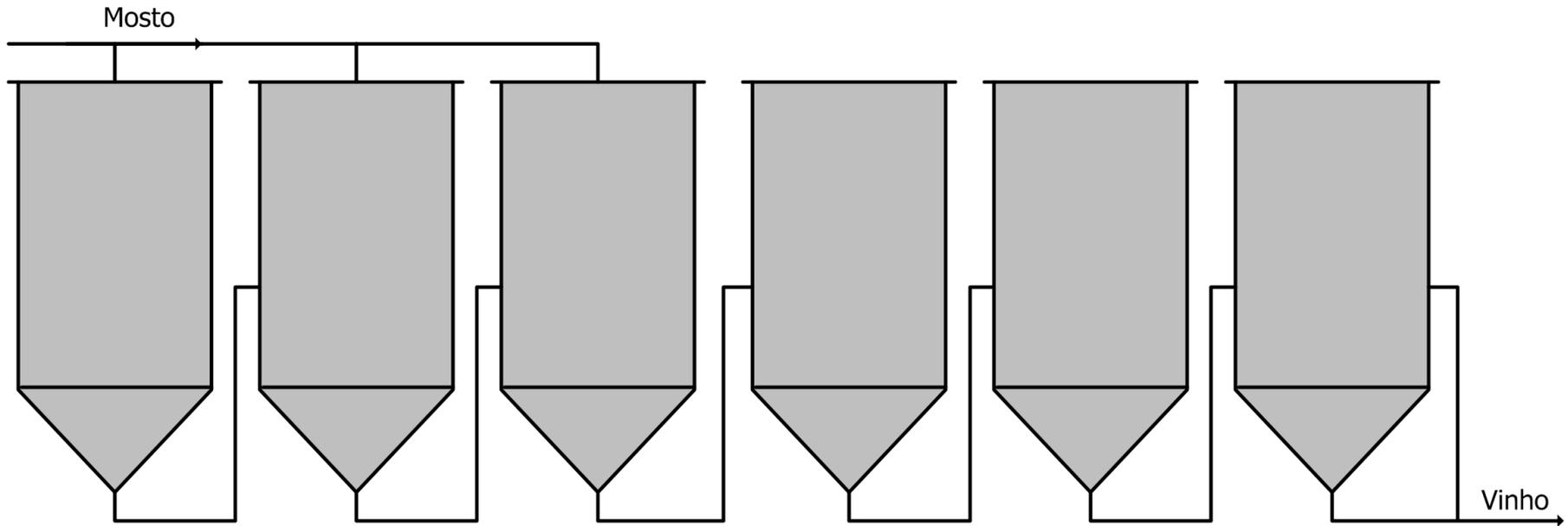
- 1) Alta eficiência na fermentação: conversão de açúcar em álcool, menores perdas e de tempo;
- 2) Simplicidade, rapidez e menor contaminação do caldo;
- 3) Menor consumo de insumos;
- 4) Melhor uso das dornas.

Vantagens da batelada Alimentada (Melle-Boinot), em relação aos outros processos intermitentes

- 1) Rendimento da fermentação de 90 - 92% e maior riqueza alcoólica no vinho;
- 2) Maior estabilização do processo: simplicidade, regularidade de trabalho e menor infecção;
- 3) Maior capacidade da instalação;
- 4) Menor incrustação nos aparelhos de destilação;
- 5) Maior controle de assepsia;
- 6) Condições do mosto em processo (s/ choque) e menor consumo de nutrientes;
- 7) Menor tempo de fermentação;
- 8) Maior pureza do vinho pela centrifugação e tratamento de caldo e menor fermentações secundárias.

Desvantagens: Maior custo de Instalação;

Fermentação contínua



- ❑ Todas as dornas ligadas entre si, como se fora uma única, do fundo de uma à metade da seguinte.
- ❑ As primeiras recebem a alimentação e as demais operam como de fermentação final.

FERMENTAÇÃO CONTINUA

PROCESSO ANDRIETTA-STUPIELLO





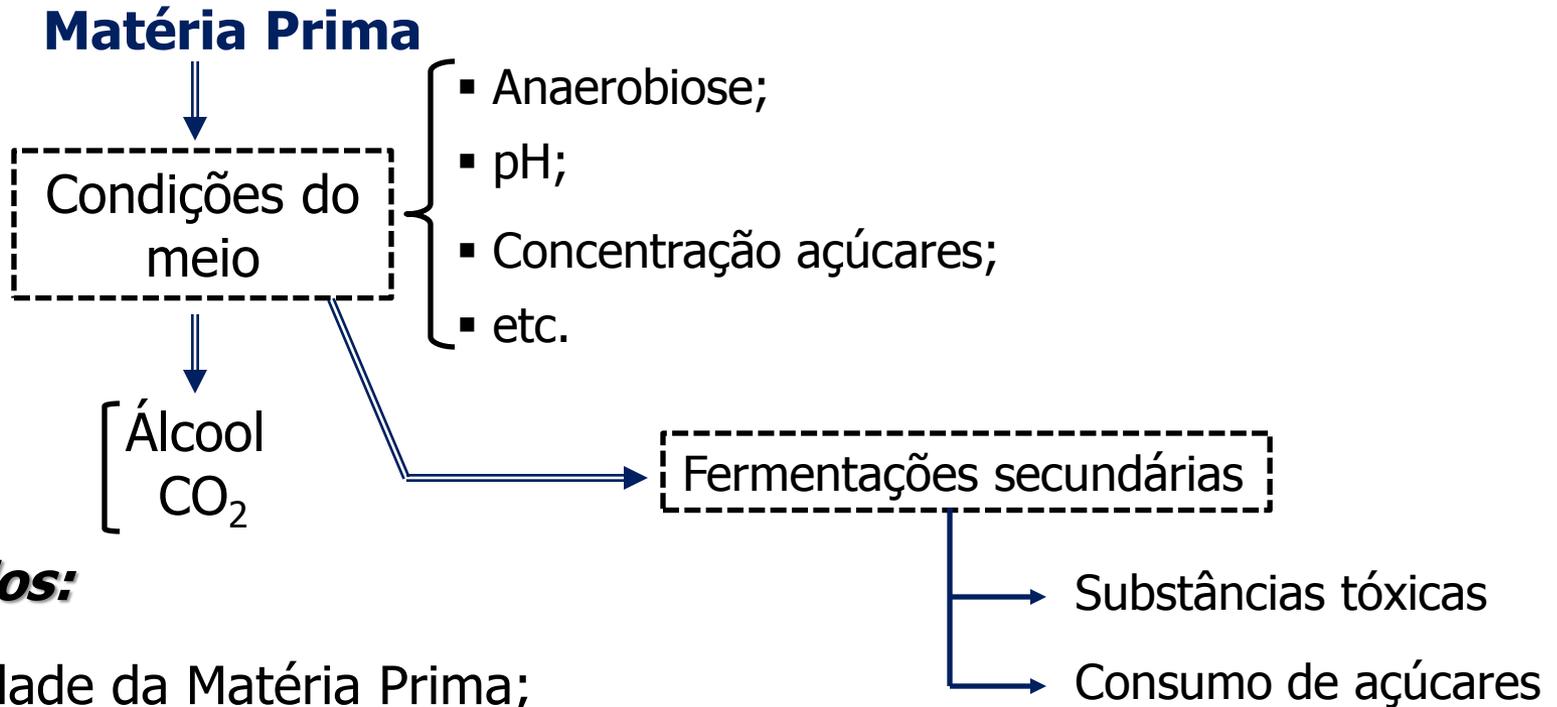
Fermentação contínua - Usina São Manoel

Quadro comparativo de sistemas de fermentação

Fator	Sistema	
	Batelada Alimentada	Contínuo
Tempo de enchimento	Três horas	---
Tempo de fermentação total	Oito horas	---
Tempo de centrifugação	Uma hora	---
Tempo de limpeza	0,25	---
Tempo de carga de fermento	0,5	---
Tempo total de ciclo	9,75	8 horas
Produtividade	---	18% maior
Calor a ser removido	1.600.000 kcal/h	1.037.913 kcal/h

Fonte: Andrietta (2003).

Sistema contaminantes da fermentação



Cuidados:

- 1) Qualidade da Matéria Prima;
- 2) Correto tratamento do caldo;
- 3) Quantidade e qualidade adequada do fermento;
- 4) Condução controlada da fermentação;
- 5) Uso correto de antissépticos e antibióticos.

