

ANÁLISE DOS MÉTODOS BRIX E CROMATOGRAFIA PARA A DETERMINAÇÃO DE AÇÚCARES REDUTORES RESIDUAIS TOTAIS

Acadêmico: Naytiara Dias Andrade¹

Orientador: Prof. Darlan Marques da Silva²

RESUMO

O objetivo deste trabalho é verificar a possibilidade de se reduzir o tempo do ciclo da fermentação a partir de análises dos açúcares redutores residuais totais, por cromatografia iônica, buscando maior disponibilidade de equipamentos ou melhor redistribuição das demais etapas do processo fermentativo. Realizou-se um estudo de caso em uma indústria produtora de álcool, em que foi feito um estudo em que se observou o processamento na parte de fermentação, sob duas técnicas: BRIX e Cromatografia Iônica (IC). Ainda foi viável realizar um tratamento estatístico através dos dados: testes de correlação, análises de regressão linear e ANOVA com único fator. Foi possível identificar, com aproximadamente 60 minutos após o enchimento, que 83,33% das dornas possuem menos ou igual a 0,07 (7%) de ARRT, ideal ao processo, tendo uma rejeição de 16,67%, assim pode se ter um aproveitamento do tempo, ganho em disponibilidade de equipamentos (dornas) ou melhor redistribuição do tempo das etapas de CIP (*Cleaning in Place* – Limpeza no local), tratamento de fermento e pós-fermentação.

Palavras-chaves: Fermentação Alcoólica. Cromatografia Iônica. Etanol. ARRT.

¹ Aluna de Graduação, Faculdade de Engenharia Produção, Universidade de Rio Verde, 2016.

² Orientador, Professor Mestre da Universidade de Rio Verde, 2016.

1-INTRODUÇÃO

As indústrias brasileiras, atualmente, estão se deparando com grandes dificuldades financeiras devido à crise econômica em que o país se encontra; quedas de produção e exportação diminuem estimativas de desenvolvimento. Olhando para a economia global, as indústrias brasileiras contam, cada vez menos, com a ajuda da economia internacional para se reerguerem (IEDI, 2016).

Mesmo diante das dificuldades empregadas, o setor sucroalcooleiro nacional se destaca, correspondendo a 20% de produção global e 40% da exportação mundial. O Brasil é o segundo maior produtor de etanol, e o ranking é liderado pelos Estados Unidos (BRASIL, 2015). O crescimento da produção de cana-de-açúcar (matéria-prima) de 2015 foi de 4,9% maior que o do ano anterior, chegando a 665,6 milhões de toneladas; já a produção de açúcar em toneladas teve um declínio de 5,8%, e o etanol um aumento de 6,3%. Os maior produtor foi São Paulo, seguido por Goiás e Minas Gerais (CONAB, 2016).

O cultivo de cana-de-açúcar e a produção de etanol vêm, naturalmente, tornando-se um mercado cada vez mais competitivo, desde o período colonial até os dias atuais, sendo responsável por grande parte de desenvolvimento econômico brasileiro (GOLDEMBERG, 2015).

Na tentativa por redução de custos, as indústrias buscam a otimização de produção de etanol. Mesmo com equipamentos modernos e com uma grande automação, o objetivo das indústrias é produzir mais com menor custo, menor tempo e maior qualidade. Tais melhorias elencadas ao custo tempo e qualidade na produção de cana-de-açúcar (agricultura), podem gerar uma redução aproximada de 23,1% no custo de produção (GOLDEMBERG, 2000; SCHUTTE e BARROS, 2010).

Redução de custos e melhor utilização do tempo são ações ligadas ao planejamento e controle de produção (BRITO, 2012) e podem ser aplicadas em todas as etapas da fabricação do etanol, desde a colheita da cana no campo ao processamento dela na indústria e sua distribuição. Os custos podem ser reduzidos também, levando-se em conta a qualidade da matéria-prima e do produto final (COSTA, 2012).

A qualidade da cana-de-açúcar é uma importante premissa para um bom rendimento fermentativo, as indústrias estão se conscientizando dos fatores de quantidade de açúcar, pureza, bactéria, terra, fibra entre outros, contidos na cana, buscando um melhor rendimento industrial (FIGUEREIDO et al., 2008).

Em destilarias, a maior perda do processo está na fermentação, e o desafio atual é minimizar essa perda e otimizar recursos para essa importante etapa do processo industrial. Entre as metodologias aplicadas para o acompanhamento do processo fermentativo, a cromatografia vem se destacando nos últimos anos, por possuir alta sensibilidade e precisão e ser capaz de caracterizar melhor o ponto final de fermentação (ALCARDE, 2009, CALDAS 2014).

Mediante esse assunto, o objetivo deste trabalho é verificar a possibilidade de redução do tempo do ciclo da fermentação, a partir de análises dos açúcares redutores residuais totais por cromatografia iônica, buscando maior disponibilidade de equipamentos ou melhor redistribuição das demais etapas do processo fermentativo.

2-REFERENCIAL TEÓRICO

2.1-PANORAMA HISTÓRICO

O primeiro contato do Brasil com a produção de etanol ocorreu ainda no período colonial, quando ainda se produzia “cachaça”, tendo acontecido em 1905 os primeiros testes com etanol como combustível para veículos. Após os resultados dos testes foi publicada uma lei, em 1931, que oficializava a mistura do etanol à gasolina com o Decreto nº 19.717 do antigo DNC atual ANP a uma taxa de 5% (BRASIL, 1931).

Goldemberg (2015) descreve que, com a necessidade de incentivos econômicos, o governo passou a intervir no mercado, subsidiando os preços, a fim de manter ativo o mercado, até esse ter forças (capacidade instalada) para concorrer com a gasolina. Com a crise do petróleo em 1970, os custos com importações de petróleo aumentaram significativamente, e em 1973, ocorreu desabastecimento de combustíveis no País.

Em meio a tantas mudanças inesperadas, em 1975, o governo lançou o Programa Nacional do Álcool Brasileiro (PROALCOOL), visando acelerar a produção de etanol nas destilarias e incentivando as montadoras de veículos a desenvolver motores com adaptações para o consumo da mistura E20 (20% e 80%, etanol e gasolina). A companhia petrolífera estatal brasileira (Petrobras) incentivou a distribuição de etanol em todo o País (LIMA, 2001).

Após o incentivo do governo, o crescimento da produção de etanol teve um aumento de mais de 500%. Em 1980, as montadoras começaram a liberar no mercado, automóveis

adaptados para o consumo de etanol, gerando como resultando uma grande demanda. Na metade da década, a oferta de etanol para consumo dos automóveis foi a metade de todo o combustível consumido no Brasil (BRASIL, 2008).

Os preços do petróleo tiveram uma queda drástica em 1985-1986, fato ligado ao difícil período em que se encontrava a economia devido à alta inflação, isso levou o governo a suspender os incentivos à produção de etanol, tendo como consequência o fechamento de diversas usinas (SCHUTTE e BARROS, 2010).

Somente após a década de 1990, a economia brasileira se reestabeleceu, o mercado mundial de energia, principalmente o alto preço do petróleo e a crise da Ásia, foram benéficos para a indústria de etanol. No final do século XX, o Brasil ganhou exclusivamente seus próprios desenhos de motores com funcionamento tanto por etanol, gasolina ou a mistura deles . Uma opção a mais aos consumidores, não só pelos modelos, mas também pelos combustíveis que iriam utilizar (ALBANEZ et al., 2008).

Essa ação possibilitou novos investimentos no setor, reaqueceu as usinas sucroalcooleiras, aumentou a demanda por áreas plantadas e áreas de produção de etanol. Junto ao avanço da economia, o fato acarretou uma maior demanda por vagas de emprego, e o incentivo ao desenvolvimento de novas técnicas de produção por parte das indústrias do ramo, e do próprio governo (BRASIL, 2015; IEDI, 2016).

2.2-PROCESSO E CONTROLE DE QUALIDADE

Uma vez que o etanol deve ser produzido a partir de uma fonte viva, sujeita a interferências ambientais, fazem-se necessárias algumas considerações a respeito de suas características. Alguns fatores podem influenciar a qualidade da cana. Durante seu crescimento, ela pode sofrer influências do meio em que está sendo cultivada devido à radiação solar, temperatura, umidade e fertilizantes do solo, além da maturação da planta, entre outros fatores (GALDIANO, 2008).

As características principais de qualidade da cana são determinadas pelas análises de POL (de forma sucinta, é a porcentagem aparente de massa de sacarose contido em uma mistura açúcarada), pureza, açúcares redutores, pH e acidez total. A eficiência do processo

depende da qualidade da matéria-prima entregue nas indústrias. Quanto maior a POL da matéria-prima, melhor o rendimento na etapa de fermentação (PEREIRA, 2009).

Segundo Figueiredo et al. (2008), a qualidade da matéria-prima para a produção de etanol é um importante fator, devido ao desempenho da fermentação alcoólica. Fatores intrínsecos e extrínsecos são importantes e influenciam na qualidade da cana-de-açúcar.

O processo tem início no campo, pela escolha das espécies a serem plantadas, a condução da cultura e momento da colheita da cana-de-açúcar. Após a colheita, a cana segue para a indústria, onde acontece a extração de seu caldo e separação do bagaço, tratamento do caldo, produção do etanol pela fermentação e, finalmente, chega-se à destilaria (LIMA ET AL. 2001; GOLDEMBERG, 2006). A Figura 1 apresenta o fluxograma do processo de fabricação de etanol:

FIGURA 1: Fluxograma do Processo de Etanol.



Fonte: MACHADO, 2014.

Desde o monitoramento do canavial, a extração do caldo, ao tratamento e sua chegada aos biorreatores (dornas), em que ocorre a fermentação e o bagaço que é enviado para a caldeira, existem pontos de coleta de amostra e parâmetros de controle a serem seguidos (MACHADO, 2014).

A etapa de fermentação é crítica e a correta determinação das quantidades iniciais (alimentação das dornas) e finais (ponto de envio para a centrifugação) do açúcar define a viabilidade ou não do processo. Dada à importância, são utilizadas no laboratório diversas técnicas para a determinação dos açúcares existentes (CALDAS, 2005). E logo após a

fermentação é feita a desidratação e retificação para obtenção do etanol anidro e hidratado, límpido e isento de impurezas.

Numa unidade industrial, o tempo de cada etapa possui um custo de produção, o que torna importante determinar em cada etapa, um tempo mínimo, correspondente a menos horas de funcionário, e menos tempo de motores ligados, etc (BALLOU, 2001).

Morabito e Paiva (2007) desenvolveram um programa de otimização do processo de produção de uma usina sucroalcooleira, em que as variáveis, qualidade e tempo, possuem forte peso no processo de otimização. Para esse tipo de indústria, a qualidade da matéria-prima pode variar de acordo com a época do ano, condições ambientais e outros. Essa qualidade está diretamente relacionada à quantidade e qualidade de açúcares presentes no mosto (caldo da cana), inclusive, o pagamento feito aos produtores de cana-de-açúcar, sofre ou não descontos conforme a POL é apresentada em cada carregamento (ISEJIMA, 2002).

2.2.2 Tipos de Açúcares

Os açúcares são classificados como carboidratos, normalmente solúveis em água, formados por uma ou mais unidades chamados sacarídeos (NELSON e COX 2011). Cada monossacarídeo pode ter de três a sete carbonos em sua molécula, dos quais, as pentoses (cinco carbonos) e as hexoses (seis carbonos) possuem maior importância biológica.

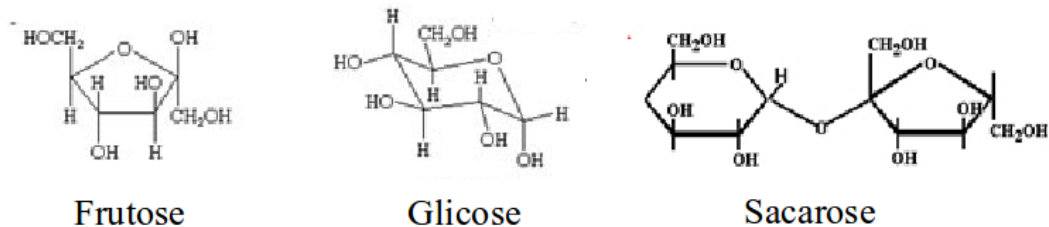
As pentoses são responsáveis pelas moléculas de RNA e DNA dos seres vivos, as riboses e as desoxirriboses. A glicose assim como a frutose pertence à família das hexoses, assim como a galactose (NELSON e COX 2011).

Açúcares com dois sacarídeos ou dissacarídeos são formados pela união de dois monossacarídeos. A cana-de-açúcar produz vários tipos de sacarídeos, sendo o principal e de maior concentração a sacarose (MATOS, 2007). A levedura se alimenta principalmente de glicose oriunda da hidrólise da sacarose e outros polissacarídeos. A glicose é um monossacarídeo e possui característica redutora (NELSON e COX, 2011).

Na indústria, os açúcares são determinados de uma forma geral (BRIX), ou via reação de *Feeling* (MAPA, 2014), esses são determinados na forma de tipos, nomeados por açúcares redutores (AR), de composição glicose e frutose, açúcares redutores totais (ART) que em sua composição apresentam frutose, glicose e sacarose. Vale lembrar que os açúcares redutores residuais totais (ARRT) são substâncias redutoras totais presentes no vinho, e podem não ser aproveitados pelo processo de fermentação, assim recebem a denominação de não

fermentescíveis (CTC, 2011 e MOZAMBINI et al., 2006). A seguir são mostradas as fórmulas dos açúcares mais comuns:

FIGURA 2: Representação molecular das espécies frutose, glicose e sacarose

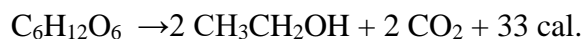


Fonte: NELSON e COX, (2011).

2.3- PROCESSO FERMENTATIVO

A levedura *S. cerevisiae* possui uma relevância significativa nas indústrias alimentícias e de bebidas com teores alcoólicos, de contexto mundial, assim como na produção de biocombustíveis, oriundos de fontes renováveis. No Brasil, os estudos sobre esse micro-organismo difundiu-se bastante, o que proporciona uma vasta fonte de informações, tornando seu metabolismo bastante notório, isso o torna vastamente empregado no processo de fermentação alcoólica (FERRARI, 2013).

De acordo com Santos; Rego; Silva (2013), a fermentação consiste em uma sequência de reações enzimáticas em que a glicose é quebrada em moléculas de açúcares simples, no processo ocorre a liberação de energia. O procedimento de degradação da glicose, ocasiona a liberação do álcool. Genericamente, a reação pode ser apresentada como:



Os processos fermentativos, baseando-se no substrato e produto retirado, podem ser discriminados em três tipos de processos básicos, batelada, contínuo e batelada alimentada – também conhecida por *Melle-Boinot* (FERRARI, 2013).

Tomando por base o trabalho de Ferrari (2013) e Stienle (2013), pode-se descrever esses processos como:

- Fermentação em batelada: no que se refere à manutenção e assepsia; o processo descontínuo é tido como o mais seguro, uma vez que, ao término de cada batelada, o reator é submetido a uma nova esterilização, e também acrescentado um novo meio de cultura. Assim, é adicionado um novo inóculo, porém isso requer cuidado e procedimentos necessários para que se possa obter a presença única do micro-organismo responsável pelo processo.
- Fermentação contínua: caracterizada por atuar por longos períodos de tempo em estado estacionário. A manutenção de volume constante no reator, refere-se à necessidade de se obter vazões idênticas de alimentação e de retirada do meio.
- Fermentação em batelada alimentada: também conhecida como "cultura por processo descontínuo alimentado", faz alusão à fermentação descontínua sucessivamente alimentada por açúcares. (FERRARI, 2013; STIENLE, 2013 p.16-17).

O processo fermentativo de produção de etanol ocorre dentro de reatores (dornas), onde são misturados a uma vazão constante à levedura e o mosto. A levedura se alimenta do açúcar do mosto, e libera dióxido de carbono e etanol; esse processo, além de necessitar de boas condições de temperatura (28 a 34°C) e pH (4,5 a 5,0), necessita do açúcar específico que a levedura consegue metabolizar (GALDIANO, 2008). Ainda de acordo com Galdiano (2008), é preciso manter uma concentração em que não irá faltar substrato (gerando concorrência entre indivíduos) ou existir em excesso, provocando a dormência desses.

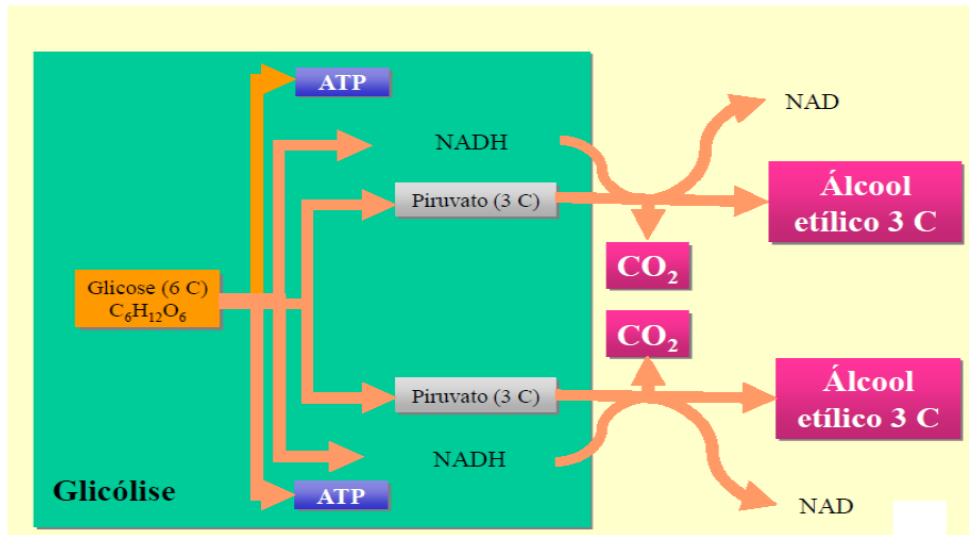
A rota de síntese do etanol dentro da levedura inicia-se pela etapa da glicólise, quando ocorre a quebra da molécula de glicose, a liberação de duas moléculas de ácido pirúvico e duas moléculas de ATP (fonte de energia), além de NADH_2 . Cada molécula de ácido pirúvico então é degradada, gerando uma molécula de etanol e uma de dióxido de carbono (NELSON e COX, 2011). Na figura 3 pode-se conhecer o processo de produção de etanol.

Ferrari (2013), afirma que diversos fatores influenciam na obtenção do etanol, seja ele de caráter físico-químico ou biológico. Dentre alguns podemos citar “temperatura, tempo de alimentação do substrato, concentração de inóculo, pH, contaminação bacteriana, nutrientes, e inibidores”.

Dentre esses parâmetros destaca-se o tempo. Nos processos de fermentação batelada ou batelada alimentada, o tempo de alimentação, tem uma atuação na velocidade de alimentação do biorreator, tendo como uma das consequências, reflexos sob o rendimento.

Andrieta (2009), realizando teste do tempo de espera para fermentação, afirma que esse pode ter duração de duas a quatro horas. Porém, ressaltou que o tempo total pode variar de seis a oito horas, e o ciclo fermentativo pode chegar a 12 horas, em que se incluí o processo de centrifugação e da CIP (*Cleaning in Place* – Limpeza no local).

FIGURA 3: Fermentação alcoólica



Fonte: Stienle (2013, p.8).

2.4-MÉTODOS DE ANÁLISE

As análises têm uma grande importância nas indústrias sucroalcooleiras, pelo fato de ser por elas que se acompanha o processo (FIGUEIREDO, 2012). Uma das premissas são as determinações dos açúcares contidos na cana-de-açúcar que estão entrando na indústria, em que a qualidade dessa cana, é um ponto abordado para se saber quais métodos e parâmetros serão utilizados em todas as etapas da produção. Também tais determinações são importantes para o resultado relativo às perdas ocorridas, em cada etapa do processo, possibilitando ajustes quando necessário.

São utilizadas diversas rotinas e princípios analíticos num laboratório de processo sucroalcooleiro. O uso de reações de oxirredução é corriqueiro, análises polarimétricas e refratométricas, o uso de cromatógrafos e equipamentos de espectrometria e espectrofotometria são relatados (CALDAS, 2005).

A determinação do teor aparente de sacarose é dada pela POL, já a porcentagem aparente de sólidos solúveis, pelo BRIX. Outro método para determinação de açúcares é a análise por cromatografia iônica (IC), voltada para o processo fermentativo (ISEJIMA, 2002). As definições dos métodos são descritas a seguir:

- O teor de BRIX se refere à porcentagem de sólidos solúveis (açúcares e sais) contidos em uma solução de açúcares e sais. Pode ser determinado via densimetria ou refratometria. Essa análise utiliza o princípio de que soluções açucaradas possuem a mesma densidade na mesma concentração, mesmo que o açúcar seja diferente (CTC, 2011).

O método de determinação de açúcar BRIX considera todos os sólidos dissolvidos numa amostra e pode indicar falsos positivos para teores de açúcar. Apesar de ser um procedimento fácil de ser aplicado em campo, seus resultados podem dar margem a possíveis ganhos, quando comparados ao potencial das análises cromatográficas (DEMIATE, 2002; ZENEON et al., 2008).

- Cromatografia é uma tecnologia analítica, recente, em constante aperfeiçoamento, exige cuidados especiais na preparação dos eluentes (líquidos), necessitando de reagentes com um alto grau de pureza, e profissionais qualificados para o manuseio do equipamento. Entretanto, eficiência de análise, maior confiabilidade e seletividade dos resultados, devido à alta sensibilidade e precisão, pesam mais quando comparados à outras técnicas (COLLINS, 2006).

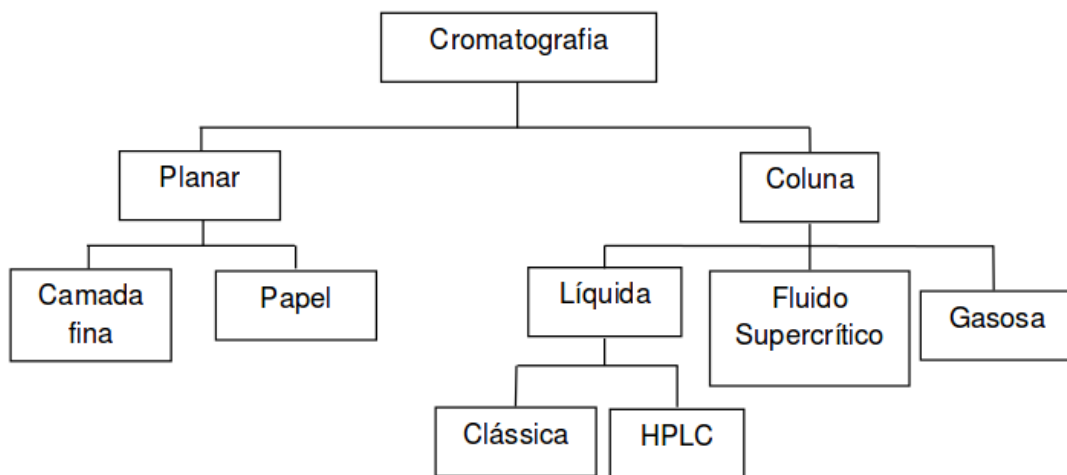
De acordo com Skoog (2006), a cromatografia é uma técnica que possibilita a separação dos componentes de uma mistura pela diferença que é transportada pela fase móvel (líquida ou gasosa) por meio da fase estacionária.

A diferença de afinidade entre o analito (o sacarídeo a ser analisado) e o meio por onde ele irá fluir, fase móvel (FM) e a fase estacionária (FE), faz com que ocorra uma diferença no tempo de percurso, entre moléculas diferentes. Fase estacionária é uma substância fixa que fica mantida dentro de um tubo cilíndrico (coluna), que de acordo que a FM conduz a amostra pela FE, as separações ocorreram pela diferença de velocidade de migração da amostra com a FM (SKOOG, 2006).

A separação em cromatografia líquida de alta eficiência pode ocorrer por partição, absorção, troca iônica, fase ligada ou por exclusão. A FM é responsável por transportar a mistura de componentes pela fase estacionária (KLEIN, 2010).

Os detectores são sensibilizados toda vez que uma substância diferente da FM os alcança. No caso de um equipamento com detector UV-VIS, que cobre a faixa de 190-800 nm, um monocromador seleciona o comprimento de onda desejado do feixe de luz emitido por lâmpadas de deutério (região do ultravioleta) ou tungstênio (região da luz visível) e identifica a molécula que absorve determinado número de onda. Um detector iônico reage, baseado na mudança da corrente provocada pela reação de oxidação ou redução de analito na superfície do eletrodo (SKOOG, 2006). A Figura 4 descreve os principais tipos de métodos cromatográficos.

FIGURA 4: Principais métodos cromatográficos



Fonte: (Figueiredo, 2012)

3 -MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho caracteriza-se como um estudo de caso, em que para demonstrar foi realizado um estudo do tempo de fermentação das dornas em uma usina localizada no município de Quirinópolis – GO. Os dados foram coletadas, *in loco*, em 8 dornas durante o processo fermentativo, entre abril e agosto de 2016, com um total de 75 amostragens.

Iniciou-se a coleta do vinho bruto, após o término do enchimento das dornas, as demais coletas foram realizadas com intervalos de no máximo uma hora após a primeira coleta, até o início da centrifugação, quando ocorreu análises de ARRT por cromatografia iônica (IC) e BRIX por desímetria. Atualmente, utiliza-se o método de repetição da leitura do Brix do vinho bruto, para monitorar o processo final fermentativo.

Houve a coleta de dados sobre o Brix, volume final, vazão, tempo e temperatura sobre a alimentação das dornas, início da centrifugação, pureza e acidez da matéria-prima para

análises de correlação e testes de ANOVA para avaliar possíveis interferências no processo. Importante salientar que os testes foram realizados pelo próprio autor.

Os valores e resultados obtidos foram comparados com uso de ferramentas gráficas e estatísticas, utilizando como suporte o excel e o @minitab17, de forma a identificar o melhor ponto de corte na fermentação e envio para a centrifugação.

4-ANÁLISES DOS DADOS

4.1-TESTES DE CORRELAÇÃO E ANOVA

Foram realizados testes de Correlação e ANOVA dos dados coletados e analisados, buscando identificar as possíveis interferências entre as variáveis, sendo útil descrever como elas variam conjuntamente, e realizar análises de variância entre aquelas que são mais críticas ao processo.

Segundo os conceitos dos testes de correlação ($-1 \leq R \leq 1$) quanto mais próxima de zero a possibilidade de interferência, essa se anula, aumentando possíveis correlações ao se aproximar de 1, ou seja, quanto maior o valor de uma variável será o da outra variável também. Ao se descrever a correlação positiva, tem-se ainda a correlação negativa, que uma vez próxima de -1, significa que quando uma variável aumenta o valor, a outra decresce. Segue abaixo o teste de correlação realizado entre todas as variáveis.

TABELA 1: Teste de correlação de todas as variáveis.

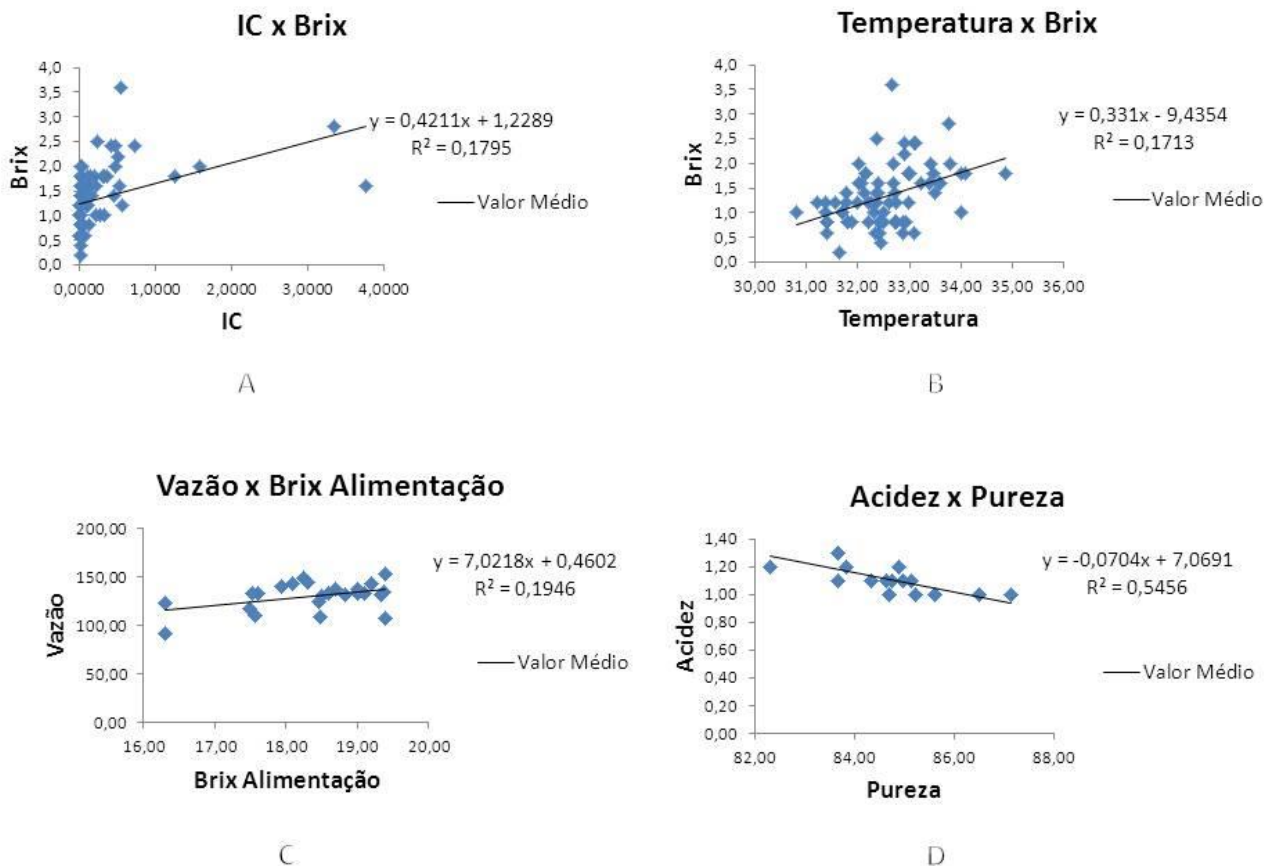
	IC	BRIX	TEMPERATURA	PUREZA	ACIDEZ	VAZÃO	TEMPO FERMENTEÇÃO	TEMPO DE ENCHIMENTO	BRIX DE ALIMENTAÇÃO
IC	1								
BRIX	0,4237	1							
TEMPERATURA	0,3581	0,4139	1						
PUREZA	-0,1548	-0,0995	-0,1691	1					
ACIDEZ	0,339	0,0335	0,0807	-0,74	1				
VAZÃO	-0,0748	-0,0468	0,0144	0,04	-0,085	1			
TEMPO FERMENTEÇÃO	-0,1748	-0,1345	-0,1055	0,103	-0,175	-0,264	1		
TEMPO DE ENCHIMENTO	-0,0223	0,0404	-0,0573	0,073	-0,004	-0,095	-0,2072	1	
BRIX DE ALIMENTAÇÃO	-0,1136	0,0775	0,0234	0,284	-0,32	0,4411	-0,3116	0,1693	1

Fonte: Saída do @Excel (2016).

Na figura destacada, de uma forma geral, não existem grandes relações entre as variáveis, sejam elas de correlações positivas ou negativas. Entretanto, vale destacar algumas correlações de média de intensidade positiva para o ARRT e Brix (0,4237), Temperatura e Brix (0,4139), isso nos leva a concluir que quanto maior a Temperatura e IC, o Brix tende a aumentar juntamente com essas variáveis; o mesmo serve para o Brix de Alimentação e Vazão (0,4411). A correlação negativa, se expressou de forma mais contundente entre a Acidez e Pureza (-0,7386).

Com algumas dessas relações mais expressivas, foi viável realizar uma visualização gráfica das suas retas de regressão, que segundo Montgomery e Ruger (2009), a análise de regressão é uma técnica estatística para modelar e investigar a relação entre duas ou mais variáveis.

FIGURA 6: Gráfico de Regressão do Brix e outras variáveis analisadas - A: IC; B: Temperatura; C: Vazão e D: Acidez x Pureza



Nas figuras em destaque, pode-se observar o R^2 que é o quadrado do coeficiente de correlação entre duas variáveis, estando esse valor entre $0 \leq R^2 \leq 1$, esse explicita a quantidade de variabilidade nos dados, explicada ou considerada no modelo de regressão, quanto mais próximo de 1 melhor, pois maior uma porcentagem de explicação da variabilidade é representada. Concluindo-se que o melhor modelo, para nossa situação foi entre a Acidez e a Pureza (0,5456).

O objetivo do teste foi verificar se existe relação dos fatores analisados, sendo que a interferência entre eles foi considerada fraca e moderada, devido os valores das correlações ficarem em sua maioria mais próximos de zero e relativamente se aproximado muito pouco de 1 ou menos -1, descarta-se, assim, correlações fortes entre os fatores avaliados.

As comparações entre as médias das informações adquiridas por coleta de dados e por análises foi feita por testes de ANOVA, considerando como margem de erro 5% (0,05), isso teve como finalidade verificar se o Brix do vinho bruto e as análises de ARRT apresentavam variação em relação às dornas em estudo, como se destaca nas tabelas 2 e 3.

TABELA 2: Tabela Brix do Vinho Bruto

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Dorna 1	12	15,1	1,258333	0,328106
Dorna 2	6	7,4	1,233333	0,150667
Dorna 3	6	9	1,5	0,396
Dorna 4	6	9	1,5	0,396
Dorna 6	6	10,2	1,7	0,316
Dorna 7	12	13,8	1,15	0,226364
Dorna 8	12	13,6	1,133333	0,300606
Dorna 9	15	23	1,533333	0,746667

Fonte: Saída do @Excel (2016)

TABELA 3: Teste de ANOVA Brix do Vinho Bruto

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2,7347	7	0,390671	1,00086	0,438596	2,149653
Dentro dos grupos	26,1525	67	0,390336			
Total	28,8872	74				

Fonte: Saída do @Excel (2016)

Para estas tabelas acima, as hipóteses levantadas foram:

$$\left\{ \begin{array}{l} H_0: \text{O Brix do Vinho bruto não apresenta variação em relação às dornas,} \\ H_1: \text{O Brix do Vinho bruto apresenta variação em relação às dornas,} \end{array} \right.$$

pelo p-valor (0,4386), maior que 0,05, não se rejeita a hipótese nula, ou seja, o Brix do Vinho bruto apresenta a mesma variação em cada dorna. A maior variância se concentrou na dorna 9 (0,746), e o valor médio foi de maior intensidade na dorna 6 (1,7 unidades Brix).

O mesmo foi feito para a ARRT, como pode-se notar nas Tabelas 4 e 5.

TABELA 4: Teste de Anova ARRT por Cromatografia

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Dorna 1	12	1,531326	0,127611	0,024379
Dorna 2	6	1,66907	0,278178	0,243865
Dorna 3	6	0,508039	0,084673	0,014865
Dorna 4	6	0,379337	0,063223	0,00758
Dorna 6	6	1,327763	0,221294	0,084127
Dorna 7	12	1,003945	0,083662	0,019739
Dorna 8	12	7,045411	0,587118	1,207728
Dorna 9	15	5,376874	0,358458	0,725602

Fonte: Saída do @Excel (2016)

TABELA 5: Teste de ANOVA ARRT por Cromatografia

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>Gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2,434905	7	0,347844	0,907503	0,50616	2,149653
Dentro dos grupos	25,68093	67	0,383297			
Total	28,11583	74				

Fonte: Saída do @Excel (2016)

Para as tabelas acima, as hipóteses levantadas foram:

$$\left\{ \begin{array}{l} H_0: \text{O ARRT não apresenta variação em relação às dornas,} \\ H_1: \text{O ARRT apresenta variação em relação às dornas,} \end{array} \right.$$

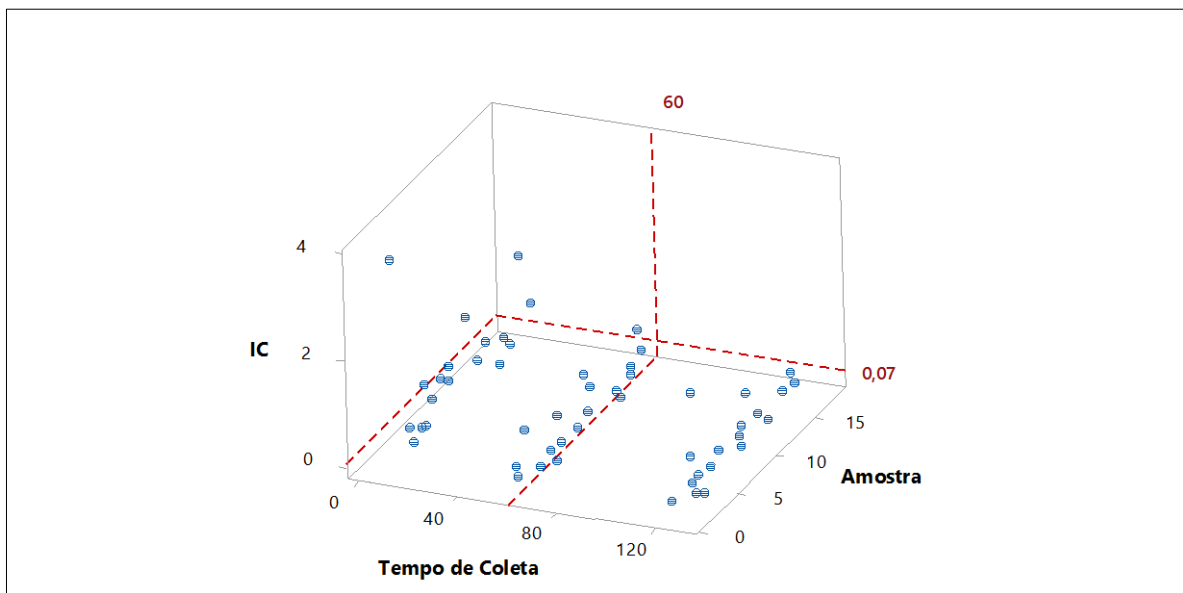
pelo p-valor (0,50616), maior que 0,05, não se rejeita a hipótese nula, ou seja, ARRT apresenta a mesma variação em relação às dornas estudadas. A maior variância foi vista na dorna 8 (1,2%) e o maior valor médio também foi dado nessa mesma dorna (0,58% de ARRT).

4.2- ESTUDO DA VIABILIDADE DE REDUÇÃO DE TEMPOS

O Software @Minitab17 possibilitou uma análise mais segura dos resultados obtidos, facilitando a interpretação dos dados, em relação ao que foi proposto pela pesquisa em análise.

Foi possível identificar, que após 60 minutos de fermentação, o mosto já havia atingido as condições ideais, após o enchimento, conforme apresentado em linha transversal em vermelho que corta o eixo X - Tempo de Coleta, indicando 83,33% das dornas mostrando menos ou igual a 0,07, representado na linha em vermelho transversal que corta o eixo Z – IC (ARRT), valor considerado ideal para a empresa em estudo, tendo uma rejeição de 16,67%, podendo ter um aproveitamento do tempo, ganho em disponibilidade de equipamentos (dornas) ou melhor redistribuição do tempo das etapas de CIP (*Cleaning in Place* – Limpeza no local), tratamento de fermento e pós-fermentação (Ver Figura 7).

FIGURA 7: Gráfico Dispersão 3D: IC versus Amostra versus Tempo de Coleta de Coleta



Fonte: Saída do @Minitab17 (2016)

5- CONCLUSÕES

Com os resultados dos testes de correlação, análises de regressão linear e ANOVA, identificou-se que não há interferências entre os fatores e nem mesmo variação das médias dos resultados avaliados.

Por intermedio do gráfico em 3D do @Minitab17 foi possível compreender que 83,33% das Dornas apresentaram menos ou igual a 0,07 de ARRT, e apenas 16,67% apresentaram a diminuição após uma hora do enchimento das dornas.

Sendo assim, pode-se certificar que é possível ter um ganho de tempo no processo fermentativo, acelerando a passagem para uma nova etapa do processo, com isso ganha-se tempo em disponibilidade de equipamentos (dornas) ou melhor redistribuição do tempo das etapas de CIP (*Cleaning in Place* – Limpeza no local), tratamento de fermento e pós-fermentação.

Mesmo com resultados satisfatórios, há o objetivo de novas pesquisas para trabalhos futuros, podendo, para isso, realizar-se testes de bancad, simulando o processo fermentativo. Assim, pode-se encurtar o tempo das coletas para melhor detalhamento do consumo dos açúcares em relação ao tempo de espera, além de se poder verificar possíveis reduções de custos com a diminuição dos tempos no processo fermentativo.

REFERÊNCIAS

- ALBANEZ, T; BONIZIO, R.C; RIBEIRO, E.M.S.; **Uma análise da estrutura de custos do setor sucroalcooleiro brasileiro**. 2008. Custos e @gronegocio on line. v. 4, n. 1 - Jan/Abr. Disponível em: <www.custoseagronegocioonline.com.br>. Acessado em: 28 de Maio de 2016.
- ALCARDE, E, V; PASCHOALINI, G; **Estudo do Processo Fermentativo de Usina Sucroalcooleira e Proposta para sua Otimização**. 2009. Revista de Ciencia & Tecnologia. v. 16, n. 32, p. 59-68 - jul/dez. Disponível em: <www.metodista.br/revistas/revistas-unimep/index.php/cienciatecnologia/article/view/781/318>. Acessado em: 28 de Maio de 2016.
- ANDRIETTA, R, S; **Optinal Industrial Fermentation**. 2009. BIOEN Workshop on Process for Ethanol Production. Disponível em: <http://agencia.fapesp.br/agenda-detalhe/bioen_workshop_on_process_for_ethanol_production/11004/>. Acessado em: 23 de Outubro de 2016.
- BALLOU, R. H., **Gerenciamento da cadeia de suprimentos: planejamento, organização e logística empresarial**. 2001. Bookman, Porto Alegre.
- BRASIL; **Decreto nº 19.717: Estabelece a aquisição obrigatória de álcool, na proporção de 5% da gasolina importada, e dá outras providências**. 1931. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/1930-1939/decreto-19717-20-fevereiro-1931-518991-publicacaooriginal-1-pe.html>>. Acessado em: 15 de Junho de 2016.
- BRASIL; Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética – EPE. **Balanco Energético Nacional – BEN 2015: ano base 2014**. Rio de Janeiro, RJ, 2015. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2015.pdf>. Acessado em: 21 de Maio de 2016.
- BRASIL; Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética – EPE. **Balanco Energético Nacional – BEN 2008: ano base 2007**. Rio de Janeiro, RJ, 2008. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2008.pdf>. Acessado em: 25 de Setembro de 2016.
- BRITO, A.M.O. **Análise da Cadeia de Suprimentos do Etanol em Goiás, à Luz da Teoria das Restrições**. 2012. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós - Graduação Stricto Sensu em Engenharia de Produção e Sistemas, PUC Goiás, Goiânia, GO, Brasil. Disponível em: <http://tede.biblioteca.pucgoias.edu.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=2203>. Acessado em: 15 de Junho de 2016.
- CALDAS, C.; **Teoria Básica e Análises Sucroalcooleiras**. 2005. Central Analítica. Maceió.
- CALDAS, C. S. **Uso de Cromatografía Líquida em Evaluación de la Calidad de Caña de Azúcar em Brasil**. ATACORI, San Jose, Costa Rica. 2014. Disponível em: <<https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwibvrOS7u7PAhUKjpAKHQBeCE0QFggfMAA&url=https%3A%2F%2Fwww.laica.co.cr%2Fbiblioteca%2Fservlet%2FDownloadServlet%3F%3D443%26s%3D2521%26d%3D12592&usq=AFQjCNFxpTxhV8yZhybRgiJW0RW8rAcLA&bvm=bv.136593572,d.Y2I>>. Acessado em: 22 de outubro de 2016.

CAMPOS, E. N.; **Desempenho Da Recentrifugação Celular No Processo De Fermentação De Etanol Biocombustível Em Escala Industrial.** 2013. Disponível em: <<http://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/35288/Desempenho%20da%20recentrifugacao%20celular%20no%20processo%20de%20fermentacao%20de%20etanol20biocombustivel%20em%20esca.pdf?sequence=1>>. Acessado em: 30 de Maio de 2016.

COLLINS, C. H.; **Cem Anos Das Palavras Cromatografia e Cromatograma.** Quim. Nova, Vol. 29, No. 4, 889-890, 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v29n4/30277>>. Acessado em: 16 de Junho de 2016.

CONAB; Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar.** 2016. V. 2 - SAFRA 2015/16- N.4 - Quarto levantamento | ABRIL 2016 Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acessado em: 28 de Maio de 2016.

COSTA, C. E. F.; OLIVEIRA, G. M. F.; **Produção De Álcool Etílico Da Cana-de-açúcar.** 2012. Acessado em: <www.rc.unesp.br/ib/ceis/mundoleveduras/2012/Produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20C3%81lcool.pdf>. Acessado em: 04 de Maio de 2016.

CTC, CENTRO TECNOLOGIA CANAVIEIRA.; **Manual de Métodos Analíticos Controle Químico da Fermentação.** 2011. Central Analítica. Maceió.

DEMIATE, I. M.; WOSIACKI, G.; CZELUSNIAK, C.; NOGUEIRA, A.; **Determinação de açúcares redutores e totais em alimentos. comparação entre método colorimétrico e titulométrico.** 2002. Exact and Soil Sciences, Agrarian S. and Engineering, 8 (1): 65 - 78. Disponível em: <<http://www.pitangui.uepg.br/gtm/menu/volume04/artigo23.pdf>>. Acessado em: 16 de Junho de 2016.

FERRARI, S. D. C. F.; **Fatores Operacionais E Cinética Do Processo Fermentativo Para Otimização Da Produção De Etanol Em Escala Industrial.** 2013. Dissertação de Mestrado em Química, Departamento de Ciências Agrárias e Veterinárias – Unesp. Disponível em: <<http://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/94882/000749687.pdf?sequence=1>>. Acessado 26 de Outubro de 2016.

FIGUEIREDO, T. M. P.; **VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS Determinação do Teor de Açúcar numa amostra de produto alimentar.** 2012. Dissertação de Mestrado em Química, Departamento de química, FCTUC. Disponível em: <<https://estudogeral.sib.uc.pt/jspui/bitstream/10316/20637/1/Determina%C3%A7%C3%A3o%20do%20teor%20de%20a%C3%A7%C3%BAcar%20numa%20amostra%20de%20produto%20alimentar.pdf>>. Acessado em: 01 de Abril de 2016.

FIGUEIREDO, I.C.; MACIEL, B. F.; MARQUES, M. O. **A qualidade da cana-de-açúcar como matéria-prima para produção de álcool.** Nucleus, Edição Especial, Ituverava-SP. 2008 Disponível em: <<https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/4037531.pdf>>. Acessado em: 03 de Agosto de 2016.

FONSECA, A. A.; FADIGAS, S. F.; COSTA, A. J.; CARDOSO, L. R.; TAVARES, Q. T. J. **Interferência do ácido ascórbico na determinação de açúcares redutores pelo método de Lane e Eynon.** Quím. Nova [online]. 2010, vol.33, n.4. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422010000400008>. Acessado em: 16 de Junho de 2016.

- GALDIANO, L. C.; **Qualidade Da Cana-De-Açúcar (Saccharum Spp) Submetida À Aplicação De Maturadores Químicos Em Final De Safra**. 2008. Disponível em: <<http://www.fcav.unesp.br/download/pgtrabs/pv/m/3073.pdf>>. Acessado em: 16 de Junho de 2016.
- GOLDEMBERG, J.; **Pesquisa e Desenvolvimento na área de energia**. 2000. São Paulo em Perspectiva. 14, 3. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ssp/v14n3/9776.pdf>>. Acessado em: 16 de Junho de 2016
- GOLDEMBERG, J. ; **The ethanol program in Brazil**. 2006. Environ. Res. Lett. 1. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/ERL/1/014008>>. Acessado em: 16 de Junho de 2016.
- GOLDEMBERG, J.; **A ciência e a odisseia do etanol**. 2015. FAPESP na mídia. Disponível em: <<http://www.bv.fapesp.br/namidia/noticia/113386/ciencia-e-odisseia-do-etanol/>>. Acessado em: 15 de Junho de 2016.
- IEDI, Instituto de Estudos para o Desenvolvimento Industrial. **Economia Global**. 2016. Disponível em: <http://www.iedi.org.br/artigos/top/analise/analise_iedi_20160427_economia_global.html>. Acessado em: 18 de Junho de 2016.
- ISEJIMA, E. M.; COSTA, J. A. B.; SOUZA, J. D. I. **Método de determinação de açúcares redutores aplicável no sistema de pagamento de cana-de-açúcar**. 2002. Pesq. agropec. bras., Brasília , v. 37, n. 5, p. 729-734. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-204X2002000500020&lng=en&nrm=iso>. Acessado em: 30 de Maio de 2016.
- KLEIN, C. C.; **Cromatografia iônica como método alternativo para a análise quantitativa de analitos**. 2010. Trabalho de conclusão de curso, Instituto de Química. UFRGS. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/27868>. Acessado em: 12 de Abril de 2016.
- LIMA, U. A.; AQUARONE, e.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W.; **Biotecnologia Industrial, Processos Fermentativos e Enzimáticos**. 2001. Ed. Edgard Blucher Ltda. v. 3.
- MACHADO, B. G. **Fabricação de Açúcar e Etanol a partir da Cana-de-açúcar**. 2014. Disponível em: <<http://www.portaldobiogas.com/fabricacao-de-acucar-e-etanol-partir-da-cana-de-acucar/>>. Acesso em: 25 de Setembro de 2016.
- MAPA, **Anuário Estatístico da Agroenergia**. 2014. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/anuario_agroenergia_WEB_small.pdf>. Acessado em 18 de Maio de 2016.
- MATOS, E. H. S. F.; **Dossiê Técnico Etanol**. 2007. Disponível em: <<http://sbrrt.ibict.br/dossie-tecnico/downloadsDT/Mjg4>>. Acessado em: 16 de Junho de 2016.
- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2009.
- MORABITO, R.; PAIVA, O. P. R.: **Um Modelo De Otimização Para O Planejamento Agregado Da Produção Em Usinas De Açúcar E Álcool**, São Carlos, v. 14, n. 1, p. 25-41, jan.-abr. 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/gp/v14n1/03.pdf>>. Acessado em: 09 de Junho de 2016.

MOZAMBINI, A. E.; PINTO, A. S.; SEGATO, S. V.; MATTIUZ, C. F. M. **História e morfologia da cana-de-açúcar**. In: SEGATO, S. V.; PINTO, A. S.; JENDIROBA, E.; NÓBREGA, J. C. M. Atualização em produção de cana-de-açúcar. Piracicaba: Prol Editora Gráfica, 2006. p. 11-18.

NELSON, D. L.; COX, M. M.; **Princípios de Bioquímica Lehninger**. 2006. 5 ed. São Paulo, SP, Artmed,. 244p.

PEREIRA, J. T.: **Estudo Da Utilização De Vinhaça No Preparo Da Cuba E Na Fermentação Alcoólica**. 2009. Disponível em: < <http://www.unaerp.br/documentos/485-thais-johnson-pereira/file>> Acessado em: 04 de Maio de 2016.

SCHUTTE, G. R.; BARROS, P. S.; **A GEOPOLÍTICA DO ETANOL**. 2010. Boletim de Economia e Política Internacional, n°. 1, Janeiro. Disponível em: <http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/boletim_internacional/100621_boletim_internacional01_cap6.pdf>. Acessado em: 16 de Junho de 2016.

STEINLE, L. A; **FATORES QUE INTERFEREM NA FERMENTAÇÃO ALCÓOLICA**. Dissertação de Pós-Graduação departamento de gestão do setor sucroenergético. Disponível em: < <http://www.etanol.ufscar.br/trabalhos-mta/sertaozinho-iii-c/trabalhos/fatores-que-interferem-na-fermentacao-alcoolica>>. Acessado em: 25 de outubro de 2016.

SILVA, M. A; RÊGO, F. G. G; SANTO, B. A; **FERMENTAÇÃO ALCÓOLICA: UM PROCESSO BIOLÓGICO**. Revista Química: ciência, tecnologia e sociedade, Vol. 2, No. 2, 2013. Disponível em: < <http://periodicos.uern.br/index.php/qcts/article/viewFile/1148/641>>. Acessado em: 25 de outubro de 2016.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

ZENEON, O.; PASCUET N. S.; TIGLEA, P.; **Instituto Adolfo Lutz - Métodos Físico-químicos para análise de alimentos**. 2008. 1ª edição digital. Disponível em: <http://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016_3_19/analisedealimentosial_2008.pdf>. Acessado em 16 de junho de 2016.