



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ALANY DE OLIVEIRA LIMA

**AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DE UREIA NA FERMENTAÇÃO DA PRODUÇÃO DE
ETANOL A PARTIR DO MILHO**

JOÃO PESSOA – PB

2022

ALANY DE OLIVEIRA LIMA

AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DE UREIA NA FERMENTAÇÃO DA PRODUÇÃO DE
ETANOL A PARTIR DO MILHO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do curso de Engenharia Química
da Universidade Federal da Paraíba, como
requisito parcial para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sharline Florentino de
Melo Santos

JOÃO PESSOA – PB

2022

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

L732a Lima, Alany de Oliveira.

Avaliação da redução de ureia na fermentação da
produção de etanol a partir do milho / Alany de
Oliveira Lima. - João Pessoa, 2022.

40 f. : il.

Orientação: Sharline Florentino de Melo Santos.
TCC (Graduação) - UFPB/CT.

1. Etanol de milho. 2. Ureia. 3. Fermentação. 4.
Nitrogênio. I. Santos, Sharline Florentino de Melo. II.
Título.

UFPB/CT/BSCT

CDU 66.01(043.2)

ALANY DE OLIVEIRA LIMA

AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DE UREIA NA FERMENTAÇÃO DA PRODUÇÃO DE
ETANOL A PARTIR DO MILHO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do curso de Engenharia Química
da Universidade Federal da Paraíba, como
requisito parcial para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

João Pessoa – PB, 21 de junho de 2022

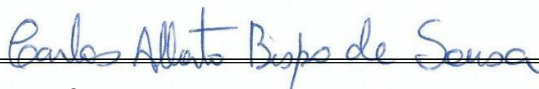
BANCA EXAMINADORA



Prof.^a. Dr.^a. Sharline Florentino de Melo Santos
DEQ - CT - UFPB (Orientadora)



Prof.^a. Dr.^a. Ana Flávia Santos Coelho
DEQ - CT - UFPB



Prof. Dr. Carlos Alberto Bispo de Sousa
DEQ - CT - UFPB

RESUMO

A alta na demanda por combustíveis no mundo, somada à instável oferta de combustíveis fósseis, alinhada as necessidades ambientais, provocou aumento no interesse por matrizes energéticas renováveis e mais sustentáveis, como os biocombustíveis. Atualmente, a principal matéria-prima utilizada no Brasil para obtenção de etanol é a cana-de-açúcar, estando em segundo lugar na cadeia mundial, atrás apenas dos Estados Unidos, cuja fonte de obtenção é o milho. A utilização desta matéria-prima no Brasil teve início em 2012 através de uma usina que combina a produção do etanol de cana-de-açúcar e de milho de segunda safra. Dentre as vantagens na utilização do milho para a produção de etanol estão a capacidade de ser armazenado por mais tempo, sem que se perca a qualidade, e a coprodução de produtos de alimentação animal de alto valor nutricional e econômico agregado. A principal rota de produção de etanol, seja de milho ou de cana, é a via fermentação alcoólica, a qual exige condições específicas de controle, bem como a busca de maximizar o rendimento em produção através da suplementação do meio. O nitrogênio entra como fonte essencial de nutrição para a levedura. Um dos componentes utilizados como fonte de nitrogênio na fermentação é a ureia, que possui como vantagem bons resultados de eficiência em fermentação e está entre os mais baratos do mercado. Contudo, nos últimos meses, este componente sofreu uma elevação em seus preços em escala mundial, abrindo espaço para buscar novas concentrações de trabalho, ou até mesmo outras fontes. O presente trabalho teve como objetivo prover uma nova metodologia de dosagem de ureia, reduzindo o seu consumo e facilitando operação envolvida neste sistema, tornando-o mais automático. A amostragem foi realizada em uma planta de etanol de milho no estado de Mato Grosso, analisando os dados de percentual de etanol, glicerol, total de açúcares e conversão de 357 bateladas, além do ganho econômico gerado pela redução. Resultados mostram que houve uma diminuição no rendimento de etanol nas bateladas de redução, contudo sem significância estatística. Além disso, as bateladas que receberam a dosagem padrão de ureia também obtiveram resultados não satisfatórios ao longo do período, não justificando os resultados pela falta de nitrogênio. Por ser uma tecnologia relativamente nova no Brasil, abre-se espaço a novas pesquisas variando a concentração, bem como a fonte de nitrogênio.

Palavras-chave: etanol de milho; ureia; fermentação; nitrogênio; batelada.

ABSTRACT

The high demand for fuels in the world, added to the unstable supply of fossil fuels and aligned with environmental needs, caused an increase in interest in renewable and sustainable energy matrices, such as biofuels. Currently, the main raw material used in Brazil to obtain ethanol is sugarcane, being in second place in the world chain, the United States as the first, whose source of production is corn. The use of this raw material began in 2012 through a plant that combines the production of ethanol from sugarcane and second-crop corn. Among the advantages of using corn for the production of ethanol are the ability to be stored for longer, without losing quality, and the co-production of animal feed products with high added nutritional and economic value. The main route of ethanol production, whether from corn or sugarcane, is via alcoholic fermentation, which requires specific control conditions, as well as the search to maximize production yield through medium supplementation. Nitrogen comes in as an essential source of nutrition for yeast. One of the components used as a nitrogen source in fermentation is urea, which has the advantage of good results in fermentation efficiency and is among the cheapest on the market. However, in recent months, this component has suffered an increase in its prices on a world scale, opening space to seek new concentrations of work, or even other sources. The present work aimed to provide a new methodology for urea dosage, reducing its consumption and facilitating the operation involved in this system, making it automatic. Sampling was carried out in a corn ethanol plant in the state of Mato Grosso, analyzing data on percentage of ethanol, glycerol, total sugars and conversion of 357 batches, in addition to the economic gain generated by the reduction. Results show that there was a decrease in ethanol yield in reduction batches, however without statistical significance. In addition, the batches that received the standard dosage of urea also obtained unsatisfactory results over the period, not justifying the results by the lack of nitrogen. As it is a relatively new technology in Brazil, it opens up space for new research by varying the concentration, as well as the source of nitrogen.

Keywords: corn ethanol; urea; fermentation; nitrogen; batch.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Curva de preço da tonelada de ureia no período de abril de 2021 a abril de 2022. ..	10
Figura 2: Produção de etanol de milho e cogeração de produtos de nutrição animal.	14
Figura 3: Processo de obtenção de etanol de milho com a etapa de separação de fibras.	15
Figura 4: Amilopectina e as ligações α -1,4 glicosídicas e α -1,6 glicosídicas.	17
Figura 5: Vias metabólicas da <i>Saccharomyces cerevisiae</i> em condições de aerobiose e anaerobiose.	19
Figura 6: Metabolismo da produção de etanol e de glicerol a partir da glicose.	20
Figura 7: Vias metabólicas da ureia e do amônio em <i>S. cerevisiae</i>	22
Figura 8: Dados de rendimento percentual de etanol e conversão no DROP das bateladas coletadas para análise.	26
Figura 9: Dados de percentual de açúcares e glicerol no DROP das bateladas coletadas para análise.	27
Figura 10: Distribuição dos resultados obtidos ao final da fermentação para a 1ª fase.	29
Figura 11: Distribuição dos resultados referente as bateladas de receita padrão da 2ª fase.	30
Figura 12: Distribuição dos resultados referente as bateladas de redução da 2ª fase.	30
Figura 13: Distribuição dos resultados referente as bateladas de receita padrão da 3ª fase.	31
Figura 14: Distribuição dos resultados referente as bateladas de redução da 3ª fase.	32
Figura 15: Distribuição dos resultados referente as bateladas de receita padrão da 4ª fase.	33
Figura 16: Distribuição dos resultados referente as bateladas de redução da 4ª fase.	33
Figura 17: Dados de temperatura nas 18 e 25 horas de fermentação das bateladas 830 a 900.	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Método de dosagem de ureia proposto.....	24
Tabela 2: Média e desvio padrão para as fases do estudo, distinguindo os grupos de receitas padrão e de redução.....	28

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	OBJETIVOS.....	11
1.1.1	Objetivo Geral.....	11
1.1.2	Objetivos Específicos	11
2	REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1	ETANOL DE MILHO.....	12
2.2	COPRODUTOS DA PRODUÇÃO DE ETANOL DE MILHO.....	13
2.3	PROCESSO DE PRODUÇÃO DO ETANOL DE MILHO	15
2.4	VIA FERMENTATIVA DA PRODUÇÃO DE ETANOL.....	19
2.5	SUPLEMENTAÇÃO DE NITROGÊNIO	21
3	METODOLOGIA	23
3.1	DOSAGEM PADRÃO E NOVA METODOLOGIA	23
4	RESULTADOS E ANÁLISE DOS DADOS	26
4.1	PARÂMETROS DA FERMENTAÇÃO	26
4.2	REDUÇÃO DOS CUSTOS	36
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	37
	REFERÊNCIAS	38

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de produção de etanol no Brasil se desenvolveu recentemente quando comparado à outras matrizes energéticas. Tendo início ao final da década de 1970, foi fortemente incentivada por políticas governamentais internas, iniciado com o programa Proálcool, a fim de expandir estratégias de diversificação de combustíveis. Outro ponto importante neste fomento foram os tratados internacionais, como o Protocolo de Kyoto, que teve por finalidade suprir demandas ambientais, principalmente da redução das emissões de CO₂ e acabaram por colocar os biocombustíveis em evidência no século 21 (SOARES et al., 2021).

A partir disso, a abundância de recursos naturais, disponibilidade de áreas cultiváveis e as boas condições climáticas e do solo, apoiado por incentivos públicos para o cultivo da cana-de-açúcar, favoreceram o Brasil a entrar de forma competitiva no mercado dos biocombustíveis, tornando-se o segundo maior produtor de etanol do mundo (RFA, 2022).

Atualmente, a principal matéria-prima utilizada na obtenção do etanol no Brasil é a cana-de-açúcar. Contudo dados da Empresa de Pesquisa Energética (2020) mostram que o país vem aumentando a produção de etanol de milho. Para etanol total, considerando anidro e hidratado, o aumento foi de 80,35% para a safra 20/21 e de 14,90% na última safra 21/22, chegando a 3,47 bilhões de litros, segundo o Acompanhamento da Safra Brasileira (CONAB, 2022).

Algumas das vantagens que impulsionam a produção de etanol a partir de milho é a abundância da matéria-prima e a oportunidade de aquisição a preços competitivos em regiões com sobressalente de produção e que apresentam custos elevados de escoamento; a geração de coprodutos destinados a nutrição animal como os DDGS (*Dry Distiller Grains with Solubles*), WDGS (*Wet Distiller Grains with Solubles*), entre outros; e a coprodução de óleo de milho (SILVA et al., 2020).

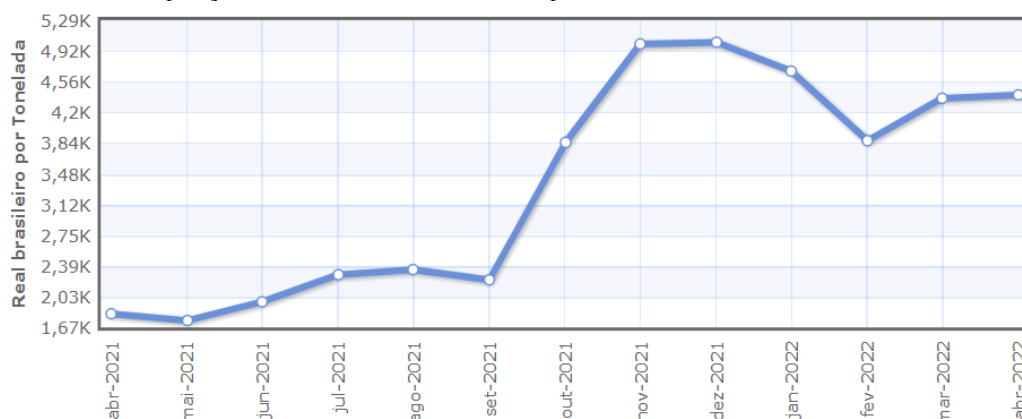
Além disso, para as usinas de cana-de-açúcar, têm-se a possibilidade de aproveitamento da infraestrutura durante a entressafra, as quais são chamadas de usinas *flex*, e tiveram início no Brasil em 2012. Contudo, em 2017 surgiu também a primeira usina *full* do país, modalidade que utiliza somente o milho como matéria-prima, o qual é processado durante todo o ano.

A obtenção do etanol via fermentação alcoólica é a mais conhecida e utilizada mundialmente. Emprega-se um microrganismo, em especial, a *Saccharomyces cerevisiae* para fins industriais, o qual, utilizando-se da glicose como substrato, produz o etanol e CO₂. Esta etapa exige condições específicas de controle, como temperatura, pH, para que haja máxima produção de etanol sem que gere uma condição de estresse osmótico para a levedura. Com isto, um fator importante para a fermentação, que visa otimizar o rendimento em produção, é a suplementação do meio (FERREIRA et al., 2021).

O nitrogênio é considerado uma fonte de nutriente essencial. A regulação do metabolismo da levedura através do nitrogênio desempenha funções importantes na fisiologia da levedura e na bioquímica do processo, além reduzir a síntese de transportadores, ou permeases, disponíveis às fontes de compostos não preferenciais, quando outra fonte de nitrogênio está presente. Dentre as fontes de nitrogênio disponíveis, a amônia e a ureia são as mais baratas e comumente utilizadas em processos fermentativos de larga escala (YANG et al., 2021; MONTEIRO, 2016).

A fonte de interesse deste trabalho é a ureia, que apesar de ser uma das fontes de nitrogênio mais baratas do mercado, sofreu uma alta nos preços de aproximadamente 70,1%, segundos dados da Confederação da Agricultura e Pecuária (CNA). Dentre as razões, encontram-se a alta demanda, escassez da oferta mundial, problemas logísticos e a elevação dos preços na escala internacional. Outro fator contribuinte para esta tendência nos preços em 2022, é a guerra na Ucrânia. Isto porque, a Rússia é um dos principais fornecedores de fertilizantes do mundo, o Brasil recebe cerca de 20% dos fertilizantes que utiliza (CARREGOSA, 2022). A Figura 1 mostra a curva de preço da ureia de abril de 2021 a abril deste ano.

Figura 1: Curva de preço da tonelada de ureia no período de abril de 2021 a abril de 2022.



Fonte: Index Mundi; Fertilizer Week; FertilizerInternational; World Bank, 2022.

Para a produção em larga escala, o rendimento industrial e os custos de produção são dois aspectos de extrema importância levados em consideração. Isto é, busca-se otimizar as variáveis do processo de produção a fim de maximizar o rendimento industrial equilibrando isso aos custos necessários para tal, incluindo os insumos.

Nesta ótica, o presente trabalho teve como objetivo avaliar os impactos da redução da ureia na etapa de fermentação em uma usina de etanol de milho *full* do país, apresentando um novo método de dosagem de ureia, observando os rendimentos em produção de etanol e a redução dos custos para utilização de tal procedimento.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Elaborar um método de dosagem de ureia seca na fermentação a fim de reduzir o seu consumo e evitar o aumento de trabalhos manuais operacionais, avaliando aspectos fermentativos de produção de etanol, bem como a economia atrelada a esta redução.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar sistema de dosagem de ureia atual;
- Estruturar um novo procedimento de dosagem de ureia na fermentação;
- Avaliar parâmetros da fermentação e produção de etanol;
- Verificar o ganho econômico da redução de ureia no processo produtivo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

A alta na demanda por combustíveis no mundo, somada à instável oferta de combustíveis fósseis, a discussão de pautas ambientais, entre outros fatores, ascendeu o interesse e a busca de diversos países por alternativas energéticas, incluído a produção de biocombustíveis (SILVA et al., 2020).

No Brasil, a principal matéria prima para obtenção do etanol é a cana-de-açúcar. Contudo, o interesse e a utilização do milho para estes fins vêm ganhando destaque nos últimos anos pelos bons rendimentos técnicos nas agroindústrias, bem como a possibilidade de oferta de produtos de nutrição animal.

Esta revisão apresenta aspectos da produção do etanol de milho, bem como a obtenção do etanol via fermentativa e a suplementação nitrogenada do mosto advindo do milho, como variável importante na otimização da fermentação e obtenção de maiores rendimentos industriais.

2.1 ETANOL DE MILHO

O etanol obtido a partir da cana-de-açúcar e do milho equivale a aproximadamente 82% do mercado mundial de biocombustíveis (BORTOLETTO et al., 2015). De acordo com a Renewable Fuels Association (RFA), os Estados Unidos lideram a lista de países produtores de etanol, seguido do Brasil, protagonizando cerca de 55% e 27 %, respectivamente, da produção mundial na safra de 2021.

A principal matéria prima utilizada no Brasil é a cana-de-açúcar, mas, segundo dados da CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento), a utilização do milho para fins de obtenção do etanol vem em uma crescente. A produção a partir da cana-de-açúcar no ano safra 21/22, foi de, aproximadamente 26,78 bilhões de litros, sofrendo uma redução de 10% em relação à safra 20/21. A expectativa para este ano é que ainda haja uma redução de cerca de 7,4%.

Já para o etanol de milho, a produção em 21/22 foi de 3,47 bilhões de litros, totalizando um aumento de 14,9% em relação ao ano safra de 20/21, o qual já havia tido um aumento de 80,25%. Este ano, com a entrada de usinas mato-grossense nos contratos de etanol, a expectativa é de um aumento de 10,7%, estimando uma produção de 3,84 bilhões de litros. Dessa forma, o etanol obtido através desse cereal aumentará a participação no mercado brasileiro de biocombustível para 13,41% (CONAB, 2022).

Para cada hectare de milho plantado pode-se produzir cerca de 3,2 a 4,5 mil litros de etanol, sendo que para a cana-de-açúcar o volume estimado é de 7,5 mil litros, este último apresentando maior rendimento por área plantada. Contudo, a produção a partir do milho se apresenta como uma opção viável, pois esta possui vantagens frente a produção de cana (BORTOLETTO et al., 2015).

A começar pelo cultivo, onde avanços em tecnologia agrícola propiciaram a adoção de sistemas de produção em múltiplas safras, com um destaque para os sistemas que combinam a soja e o milho. Isso proporciona uma maior produção por área e, as lavouras de segunda safra, ou seja, a de milho, garantem maior proteção da microbiota, amplia a capacidade de estocagem do carbono no solo e reduz riscos de erosão. Além disso, este fator acarretou uma rápida expansão do volume produzido na região Centro Oeste, a qual não foi seguida por um sistema de escoamento logístico, aumentando a disponibilidade da matéria prima, e a preços menores (MOREIRA et al., 2018).

Ademais, o etanol de milho pode ser ofertado durante todo o ano, visto que a matéria prima pode ser armazenada, quando em boas condições, por um longo período, ao contrário da cana-de-açúcar, cuja utilização é quase imediata no processo, para que não haja interferência nos rendimentos de produção. Além disso, não dependendo da sazonalidade das safras, tal qual o etanol da cana-de-açúcar (SAMPAIO, 2021).

Outro fator importante e impulsionador da produção de etanol a partir do milho, é a cogeração de produtos que podem ser amplamente utilizadas na nutrição animal, também diminuindo o volume de resíduos oriundos do processo.

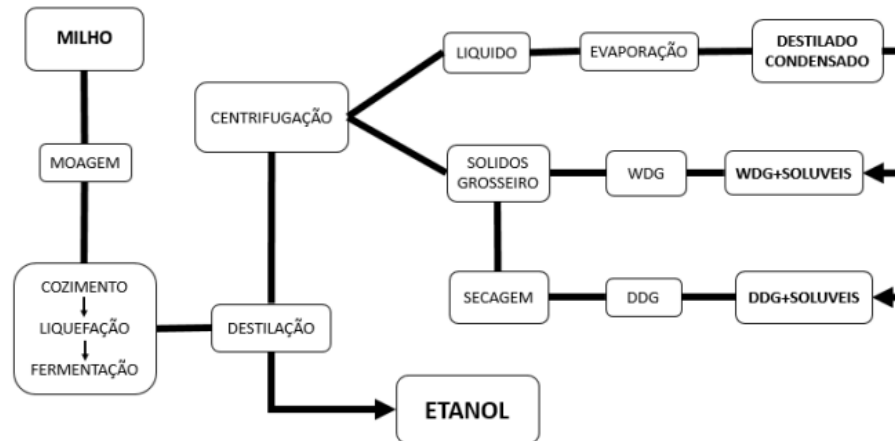
2.2 COPRODUTOS DA PRODUÇÃO DE ETANOL DE MILHO

A produção de etanol a partir do milho possibilita a cogeração de produtos que podem ser amplamente utilizados na alimentação animal, operando como fontes de proteína e energia na dieta de bovinos, aves e suínos.

Tradicionalmente, os coprodutos resultantes do processo de etanol de milho, que têm sido estudados e utilizados para as dietas em confinamento nos EUA, são os DDG (*dry distillers grains* ou grãos destilados secos); os WDG (*wet distillers grains* ou grãos destilados úmidos); os DDGS (*dry distillers grains with solubles* ou grãos destilados secos com solúveis); os WDGS (*wet distillers grains with solubles* ou grãos destilados úmidos com solúveis); além do CDS (*condensed distillers solubles* ou solúveis condensados), também conhecido como xarope (ANTUNES, 2020). Tais produtos são obtidos após a etapa de

destilação, através do produto de base, chamado vinhaça bruta, o qual contém os sólidos do processo e parte para a centrifugação. A Figura 2 mostra um processo genérico de cogeração dos produtos de nutrição animal.

Figura 2: Produção de etanol de milho e cogeração de produtos de nutrição animal.



Fonte: ANTUNES, 2020.

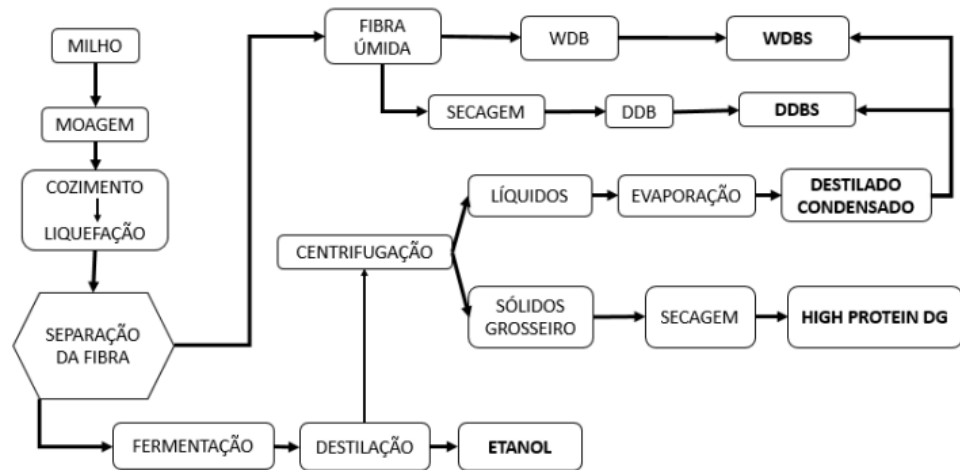
Contudo, novas tecnologias aplicadas nas usinas de etanol de milho visando a separação das frações do amido, óleo, proteína e fibra, acarretam uma determinada mudança na composição química dos coprodutos advindos do processo, gerando assim novos produtos com propriedades nutricionais distintas.

O método que vêm sendo utilizado chama-se Fiber Separation TechnologyTM (ICM Inc.). Após a etapa do cozimento, na presença da enzima alfa amilase, é formado o mosto, que antes de seguir para as dornas de fermentação, passam uma etapa de extração das fibras presentes. A remoção desta parte fibrosa aumenta a pureza do mosto, com uma maior concentração de sólidos solúveis, além reduzir o desgaste dos equipamentos, energia para a destilação e uso de produtos químicos para limpeza (ANTUNES, 2020; GARLAND et al., 2019).

A fibra separada pode ser combinada com o xarope, que é obtido após a centrifugação da vinhaça bruta, produto de base da destilação do etanol, gerando outros dois coprodutos que são o WDBS (*wet distillers bran plus solubles* ou fibra úmida de grão destilado com solúveis) e o DDBS (*dry distillers bran plus solubles* ou fibra seca de grão destilado com solúveis). Além disso, após a separação da parte fibrosa e passagem pelas etapas de fermentação, destilação e centrifugação, a fração sólida gera o HPDG (*high protein distillers grains* ou grão destilados secos de alta proteína) (GARLAND, 2018; GARLAND et al., 2019). A Figura 3

representa um sistema de obtenção de etanol anidro considerando a etapa de separação de fibras e os novos coprodutos.

Figura 3: Processo de obtenção de etanol de milho com a etapa de separação de fibras.



Fonte: ANTUNES, 2020.

Outro coproduto importante que pode ser extraído a partir da produção de etanol de milho é o óleo de milho. Durante a centrifugação da vinhaça bruta, uma grande quantidade de óleo é emulsionada, constituindo parte da vinhaça fina. Esta segue para a etapa de evaporação concentrando o xarope, do qual pode ser utilizadas técnicas de extração do óleo. O óleo de milho pode ser usado como matéria prima na produção de biodiesel ou diesel renovável, bem como ser usado como aditivo alimentar em várias operações envolvendo a pecuária (ANTUNES, 2020).

2.3 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO ETANOL DE MILHO

O processo de produção de etanol de milho possui características específicas, tanto pelas particularidades da matéria-prima como também de subprodutos de alto valor agregado gerado ao longo do processo que podem ser comercializados ou até mesmo reaproveitados no sistema. As etapas macro da produção contemplam a moagem do milho, a gelatinização ou cozimento da farinha, liquefação, fermentação, destilação e secagem do coproduto (SAMPAIO, 2021).

Antes da entrada no processo, o milho recebido passa por procedimentos de classificação para verificar a incidência de insetos, umidade, avaria e demais parâmetros

como micotoxinas, de acordo com a usina produtora. Após essa etapa, o milho é direcionado à pré-limpeza e armazenamento de acordo com sua classificação (SUMIKAWA, 2019).

Feito isso, o milho segue para entrada no processo, iniciando o procedimento pela moagem. Nesse momento o milho sofre a quebra física até que a granulometria de suas partículas garanta maior superfície de contato com a água, bem com a primeira enzima de quebra de amido, na etapa subsequente de cozimento. Em geral, a moagem do milho acontece a seco através de moinhos de rolos ou do tipo martelo. No primeiro caso, o moinho possui um conjunto de rolos em pares com friso que vão diminuindo de um conjunto para outro reduzindo assim a granulometria das partículas de milho. Já o moinho do tipo martelo, o grão é depositado em uma câmara de moagem onde um número de martelos giram em alta velocidade, tendo ao final uma tela de retenção para que as partículas maiores continuem no processo até atingirem a granulometria desejada. O controle da granulometria é importante pois está diretamente ligado a ação enzimática e, consequentemente, a melhores rendimentos de produção de etanol. Contudo, partículas muito finas podem comprometer o sistema ocasionando entupimento de alguns equipamentos, bem como na qualidade dos subprodutos de nutrição animal (SAMPAIO, 2021).

Após o processo de quebra do milho, a farinha que é gerada segue para a etapa da gelatinização ou cozimento. Neste processo, a farinha de milho é misturada a água ou a vinhaça fina obtida após a centrifugação do produto de base da coluna de destilação, a depender do projeto da indústria, enzima alfa-amilase e amônia, sendo este último utilizado quando necessário ajuste de pH no meio (BORGES, 2018).

A alfa-amilase realiza a quebra do polímero de amido no meio da cadeia, atacando de forma aleatória as ligações α -1,4 glicosídicas da amilopectina formando dextrinas de cadeias menores chamadas de DP4+, as quais são ramificações de 4 ou mais moléculas de glicose. Dessa forma, nesta etapa também pode ser adicionado vapor visto a necessidade de se ter uma alta temperatura tanto para cozimento das partículas de farinha de milho quanto para atingir a temperatura ótima de máxima atividade enzimática da alfa-amilase, que é de 82 a 85°C (SUMIKAWA, 2019).

Após a mistura dos componentes necessários ao cozimento, a mistura segue para etapa de liquefação, onde fica retida por um período de até duas horas para ação da alfa-amilase, em temperatura ótima e agitação, reduzindo a viscosidade do mosto e garantindo maior eficiência na quebra da molécula de amido (SAMPAIO, 2021).

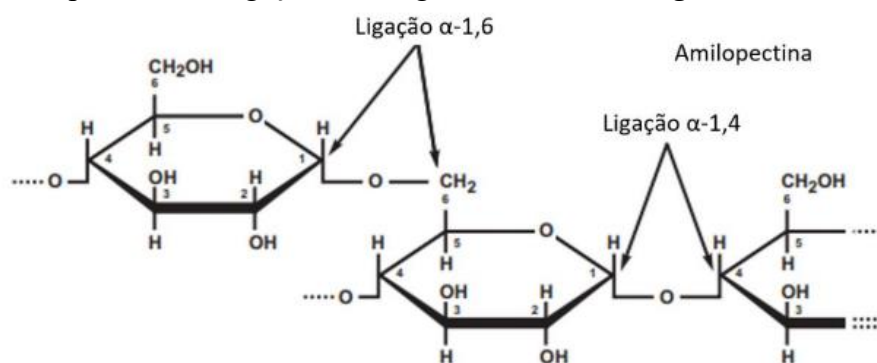
Contudo, mesmo mantendo os parâmetros ideais do processo de moagem, cozimento e liquefação, podem permanecer ainda moléculas de amido intactas sem exposição a alfa-

amilase, o que implicaria o processo fermentativo mais demorado e com alto residual de açúcares totais ao final da fermentação. Dessa forma, algumas indústrias podem recorrer a mais uma etapa de moagem, desta vez úmida, expondo as demais moléculas de amido a ação da enzima alfa-amilase.

Antes de seguir para a fermentação, de acordo com o projeto da indústria, o mosto pode ainda ser separado da fase sólida fibrosa. Esta fase sólida pode gerar dois produtos de nutrição animal, o WDBS com aproximadamente de 63% de umidade ou, após uma etapa de secagem, o DDBS (OLIVEIRA, 2019; ANTUNES, 2020).

Após os procedimentos de cozimento, liquefação e, a depender da planta industrial, da separação das fibras, o mosto é resfriado seguindo para a etapa da fermentação. Contudo, ainda compõem o mosto dextrinas de 4 ou mais moléculas de glicose (DP4+) obtidas através da ação enzimática da alfa-amilase. Dessa forma, nesta etapa é adicionada ao meio a glucoamilase, enzima que realiza a quebra das DP4+ disponibilizando as moléculas de glicose (DP1), açúcar fermentescível, para a fermentação. A glucoamilase realiza a hidrólise das ligações α -1,6 glicosídicas e cliva moléculas individuais de glicose a partir da extremidade uma dextrina (Figura 4) (SUMIKAWA, 2019).

Figura 4: Amilopectina e as ligações α -1,4 glicosídicas e α -1,6 glicosídicas.



Fonte: SAMPAIO, 2021.

Em geral, as usinas de etanol de milho não utilizam o método de reciclo de células no processo, isso porque a fermentação dura em média 65 horas, chegando em alguns casos até 105 horas, sendo necessário utilizar leveduras novas para garantir uma maior eficiência. Dessa forma, antes de serem introduzidas aos fermentadores, a *Saccharomyces cerevisiae* passa por uma etapa de propagação, cujo objetivo é a reprodução celular para fornecer uma maior quantidade de leveduras adultas na fermentação. Este procedimento ocorre em meio

aerado, tendo em vista a necessidade de oxigênio da levedura para seguir a rota metabólica de reprodução (SAMPAIO, 2021).

Após a etapa da fermentação, o produto é então encaminhado para a destilaria onde é feita a separação do etanol. Inicialmente, o fermentado parte para coluna de destilação, onde o calor evapora todo o etanol junto com certa quantidade de água, formando vapores alcoólicos que saem no topo da coluna, o restante da água e os sólidos provenientes do fermentado formam o produto da base da coluna, denominado de vinhaça bruta ou vinhaça grossa. O vapor alcoólico ainda passa por uma etapa de retificação com o objetivo de diminuir ainda mais o percentual de água presente neste vapor, o qual é condensado gerando o etanol hidratado com uma graduação de 93% em média.

Para obtenção do etanol anidro, que possui concentração em geral acima de 99%, são utilizados processos de desidratação. No Brasil, os mais utilizados são a destilação extrativa utilizando o monoetileno-glicol (MEG), a destilação azeotrópica por meio do uso de ciclohexano como agente desidratante e a desidratação através de peneiras moleculares (BORGES, 2018).

No processo de destilação extrativa, em uma nova coluna é alimentado o álcool a ser desidratado e o extrator, neste caso o monoetileno-glicol, o qual absorve e arrasta a água para a base da coluna liberando os vapores alcoólicos pela parte superior. No caso da destilação azeotrópica, o processo se dá de forma semelhante, pelo arraste da água através do ciclohexano. Contudo, o princípio desse arraste acontece pela formação de novo azeótropo, modificando suficientemente o equilíbrio de fases líquido-vapor, o que viabiliza a ultrapassagem daquela concentração azeotrópica (ABDALA, 2017).

Já no caso da desidratação por peneiras moleculares, o processo acontece pela presença de materiais que conseguem adsorver seletivamente determinados compostos de uma mistura. Nesse caso, são empregadas as zeólitas, as quais são estruturas cristalinas de alumínio e silicatos, que através de sua conformação porosa capturam moléculas menores de água, sob certas condições de temperatura e pressão, liberando assim o etanol anidro (BORGES, 2018).

O produto de base da coluna de destilação, a vinhaça grossa, pode ainda passar por um processo de centrifugação. Dessa forma, a parte sólida separada pode seguir para uma etapa de secagem, gerando outro produto de nutrição animal, que pode ser o DDG, o WDG, WDGS, DDGS ou HPDG, a depender do projeto da usina. A fase líquida, obtida através dessa separação, denominada vinhaça fina, pode tanto ser reutilizada dentro do processo, na formação da pasta de milho, na etapa de cozimento, como também pode ser enviado a um

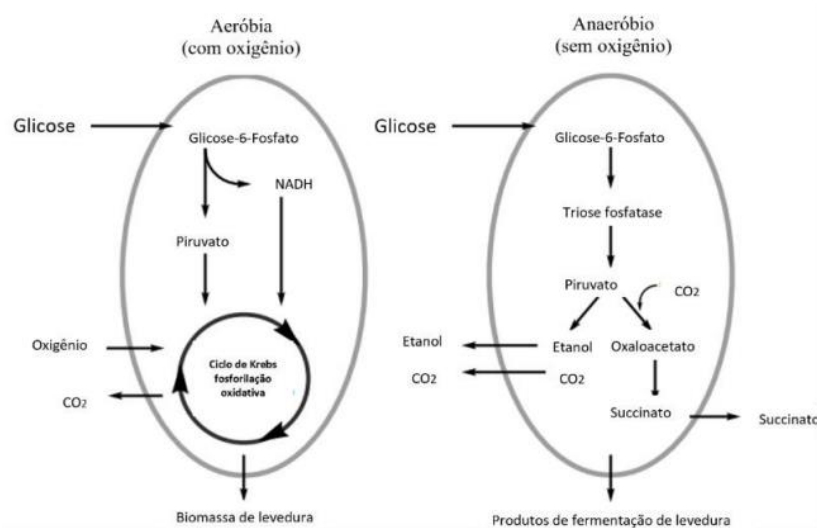
processo de evaporação, concentrando os sólidos presentes, gerando o xarope de milho. Da vinhaça fina concentrada, ainda podem ser utilizadas técnicas para recuperação do óleo de milho bruto, outro coproduto de nutrição animal de alto valor agregado (ANTUNES, 2020).

2.4 VIA FERMENTATIVA DA PRODUÇÃO DE ETANOL

A obtenção do etanol através do processo fermentativo, conhecido como fermentação alcoólica, é amplamente conhecido e de maior utilização no Brasil. O microrganismo empregado para fins industriais é, principalmente, a *Saccharomyces cerevisiae*, espécie de levedura anaeróbio facultativo, capaz de viver e se reproduzir em meios com ou sem oxigênio, favorecendo rotas metabólicas distintas que podem ser manipuladas de acordo com o interesse (CERQUEIRA, 2013).

Em meios com oxigênio, a levedura executa seus processos de oxidações a partir de catálises enzimáticas favorecendo o crescimento em biomassa, ou seja, a sua reprodução celular, produzindo pouco ou nenhuma quantidade de etanol. Já em meios com deficiência de O_2 , a levedura sofre reações de oxidação enzimáticas destinadas à produção de etanol e CO_2 (Figura 5) (SAMPAIO, 2021).

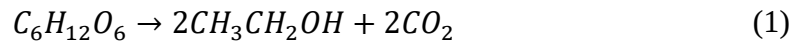
Figura 5: Vias metabólicas da *Saccharomyces cerevisiae* em condições de aerobiose e anaerobiose.



Fonte: SAMPAIO, 2021.

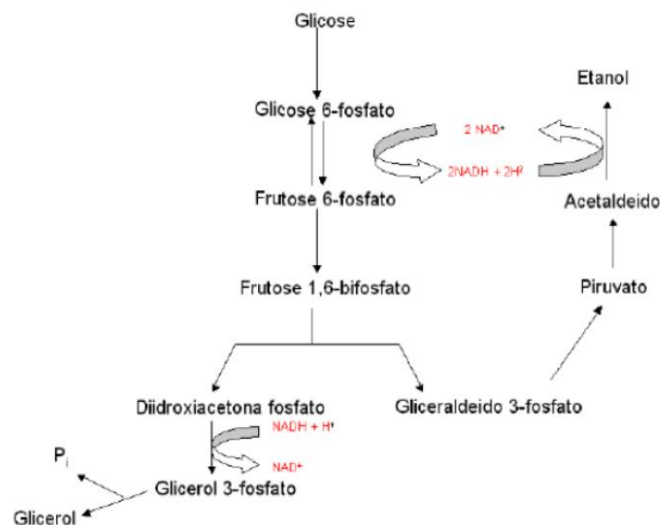
A via metabólica que resulta na produção de etanol é denominada de glicolítica de Emden-Meyerhof-Parnas (EMP), onde a glicose é convertida em duas moléculas de piruvato

através de uma sequência de reações oxidativas. De forma geral, a fermentação alcoólica pode ser definida pela equação 1:



A glicólise é realizada no citoplasma da levedura e pode ser dividida em duas etapas, a inicial de seis carbonos e a final de três de carbonos. Na primeira fase, a glicose sofre duas reações de fosforização, resultando em frutose 1,6-bi fosfato e consumindo duas moléculas de adenosina trifosfato (ATP), forma de energia necessária na realização de várias funções fisiológicas e biossínteses fundamentais a manutenção da levedura. Na fase final de três carbonos, acontece a conversão a piruvato, gerando 4 moléculas de ATP. Em seguida, o piruvato é descarboxilado através da enzima piruvato descarboxilase, liberando CO_2 e formando acetaldeído. Por fim, este acetaldeído sofre redução pela enzima álcool desidrogenase (ADH), gerando o etanol (Figura 6) (FERRARI, 2013).

Figura 6: Metabolismo da produção de etanol e de glicerol a partir da glicose.



Fonte: FERRARI, 2013.

Em teoria, a conversão de 1g de glicose deveria gerar 0,51g de etanol e 0,49 g de CO_2 . Contudo, a síntese de subprodutos na fermentação, como glicerol principalmente, ácidos orgânicos e outros álcoois, limitam o rendimento da reação não atingindo 100% de conversão. Fatores como temperatura, pH e contaminação por outros microrganismos, interferem também na eficiência da fermentação, podendo favorecer as rotas metabólicas destes subprodutos, diminuindo a conversão em etanol (GUIDINI, 2013).

2.5 SUPLEMENTAÇÃO DE NITROGÊNIO

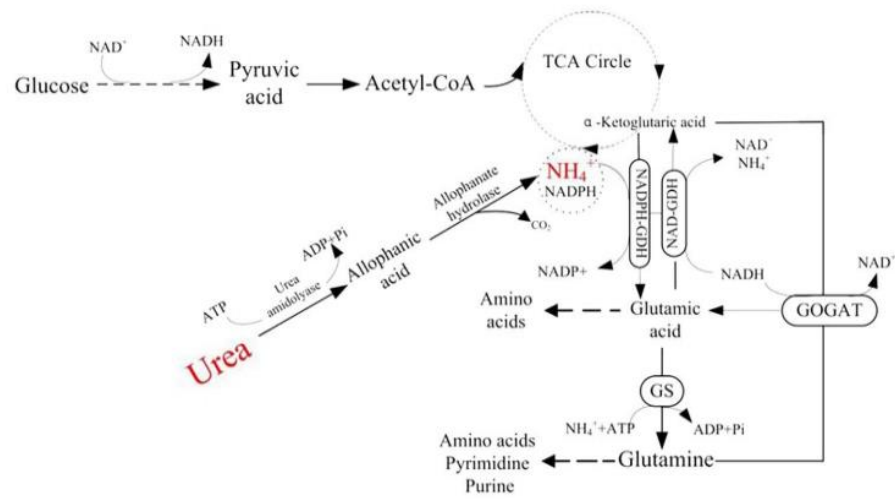
O acúmulo de alguns metabólitos durante o tempo de fermentação, bem como deficiências nutricionais do meio são tidos como as principais razões para fermentações lentas. Um dos componentes que pode se tornar fator limitante nestas circunstâncias é o nitrogênio. A forma de nitrogênio disponível ao meio varia conforme a matéria-prima utilizada, as quais possuem características únicas de influência sobre o desempenho fermentativo (MONTEIRO, 2016).

O nitrogênio é um componente essencial nos meios fermentativos, pois desempenha funções fisiológicas importantes da levedura, bem como na bioquímica do processo. É indispensável ao crescimento e multiplicação celular, aumenta a tolerância aos teores de etanol, componente que apresenta toxicidade para as leveduras e podem proporcionar fermentações mais rápidas com maiores rendimentos e produtividade. Além disso, a produção de etanol a partir mostos advindos de cereais, incluindo milho e trigo, apresentam deficiência em nitrogênio assimilável, tornando ainda mais necessária sua suplementação para resistir as condições de estresse ao meio (CERQUEIRA, 2013).

A principal fonte de nitrogênio utilizada pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* é a forma amoniacal (NH_4^+). Contudo, quando não há esta fonte presente no meio a levedura pode buscar outras formas a amídica, na forma de ureia, e amínica, na forma de aminoácidos. O transporte de compostos nitrogenados nas leveduras de interesse envolve uma elevada quantidade de transportadores e de substratos estruturalmente diferentes (MONTEIRO, 2016).

Os compostos nitrogenados são sintetizados a partir do glutamato ou da glutamina, o qual parece ser o destino dos grupos amino utilizados nos processos biossintéticos. A via principal de síntese do glutamato é a combinação de amônio + NADPH com alfa-cetoglutarato, proveniente do ciclo do ácido cítrico. Já a glutamina, é sintetizada a partir da combinação de amônio + ATP com o glutamato (CERQUEIRA, 2013). A Figura 7 mostra que a urease converte a ureia em amônia e CO_2 em duas etapas em uma reação que envolve a hidrólise da ATP (YANG et al., 2021).

Figura 7: Vias metabólicas da ureia e do amônio em *S. cerevisiae*.



Fonte: YANG et al., 2021.

3 METODOLOGIA

A ureia, seja ela sólida ou líquida, é um dos componentes que podem ser utilizados tanto na propagação da levedura, ou seja, o crescimento da cultura para utilização na fermentação, quanto no processo fermentativo de produção de etanol como fonte de nitrogênio.

Contudo, o aumento nos custos de obtenção abre espaço para a busca de novas fontes de nitrogênio, bem como de estudar a variação do volume de solução, buscando uma faixa onde se consiga uma redução de custos sem impactar a produção. Inicialmente, para teste a nível industrial a segunda opção é favorecida por já haver a demanda no local e por evitar possíveis impactos em outras etapas do processo devido a troca do insumo.

Dessa forma, para este presente projeto, a intenção fora reduzir este consumo em até 200kg por fermentador, o que, a princípio geraria aumento de trabalhos manuais, bem como a possibilidade de erros operacionais difíceis de determinar.

3.1 DOSAGEM PADRÃO E NOVA METODOLOGIA

O sistema de dosagem de ureia conta com um tanque de diluição da ureia; um dosador de água automático com set-point de nível; um sistema de envio também automático com set-point de volume; e uma malha que controla bomba e válvulas para linhas de alimentação específicas.

Na dosagem padrão, é feita a diluição de 1 bag de 900kg em um determinado volume de água e enviado ao fermentador. O envio é realizado em dois momentos, o que totaliza por batelada um 1800kg de ureia. Como é feito o envio do peso integral do bag, a preparação é feita de forma simples.

O procedimento é realizado da seguinte forma:

- O tanque é preenchido com o volume de água;
- Em seguida, é feito o aquecimento do tanque;
- O bag de ureia é dosado, com o auxílio do operador;
- Por fim, com a agitação do tanque dilui-se a ureia e é feito o envio do volume integral da solução presente no tanque para o fermentador, ainda sem o auxílio do dosador automático.

O objetivo do projeto é fazer a redução da quantidade de ureia dosada por fermentador em 200kg, ou seja, diminuir de 1800 para 1600kg. Contudo, a dosagem do bag é feita em suspensão sobre o tanque, o que dificulta controle da massa a ser dosada. Além disso, com os recursos atuais, seria necessário maior esforço manual na tentativa de uma dosagem mais assertiva.

Com isso, a nova dosagem é feita tendo como referência o nível do tanque. Do volume total da solução é enviada somente uma parte, deixando um residual que é acumulado a cada nova dosagem até que ao final do ciclo possa-se economizar um bag de ureia.

Para um bag de 900kg é dosado 30% de água, e após a dosagem do bag o nível total da solução é 45%, ou seja, gera-se um acréscimo de 15%. Para 800kg de ureia foi feita mesma proporção:

$$\text{volume de água} = \frac{800 \times 30\%}{900} = 27\% \quad (2)$$

$$\text{acrécimo no tanque} = \frac{800 \times 15\%}{900} = 13\% \quad (3)$$

Finalmente gerando uma solução que corresponde a 40% do tanque e de mesma concentração. Dessa forma, o objetivo fora enviar apenas 40% dos 45% da solução normal, de modo que o sobressalente se acumule até atingir 40% do tanque sem necessidade de adição de ureia. A nova dosagem segue o modelo da tabela 1.

Tabela 1: Método de dosagem de ureia proposto.

	Dosagem (kg)	Set-point dosador de água do tanque	Volume final no tanque	Volume a ser enviado	Volume restante
1	900	30%	45%	40%	5%
2	900	35%	50%	40%	10%
3	900	40%	55%	40%	15%
4	900	45%	60%	40%	20%
5	900	50%	65%	40%	25%
6	900	55%	70%	40%	30%
7	900	60%	75%	40%	35%
8	900	65%	80%	40%	40%
9	0	0	40%	40%	0%

Fonte: Autora, 2022.

Além disso, o novo modelo também tem como objetivo fazer a dosagem de forma automática através do dosador, enviando o volume exato da solução que corresponde aos 40% do tanque.

3.2 LEVANTAMENTO E TRATAMENTO DE DADOS

Foram coletados dados de final de fermentação de 356 bateladas, da 596 a 952, incluindo as bateladas de receita padrão e as de teste de redução de ureia. Foram analisados principalmente os dados de percentual de etanol, conversão, total de açúcares e produção de glicerol.

Inicialmente, foi analisado o gráfico geral de todas as bateladas, observando a tendência dos resultados. Em seguida, os dados foram divididos em 4 fases analisadas individualmente. Além, do histograma para análise da distribuição dos dados, foram coletados as médias e desvios padrão para cada um dos parâmetros, sendo feita a comparação estatística através do valor-p que define a probabilidade de se encontrar os resultados obtidos no intervalo onde a hipótese nula seja verdadeira, ou seja, a hipótese inicial em relação aos dados. Em geral, o valor de referência para rejeitar a hipótese nula é de 0,05, significando que valores significativamente diferentes são esperados em menos de 5% das vezes (FERREIRA et al., 2015).

Por fim, foi considerado o preço da tonelada de ureia obtido para o mês de abril de 2022 para a análise de ganho econômico para a receita de redução de ureia.

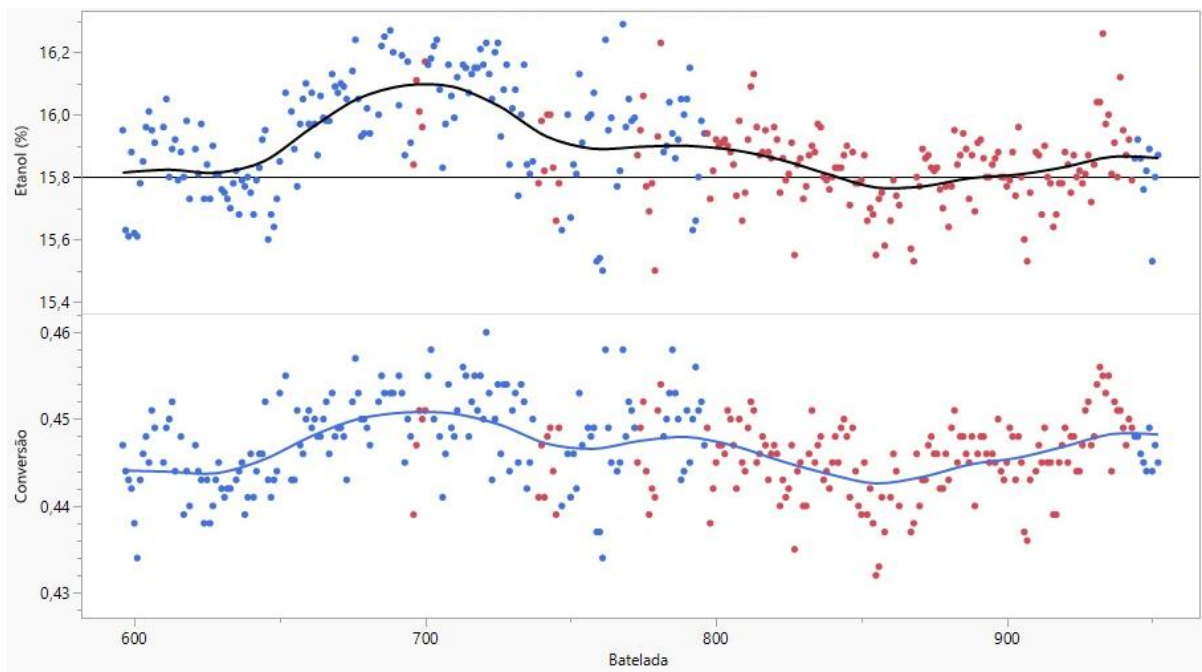
4 RESULTADOS E ANÁLISE DOS DADOS

Neste tópico serão apresentados os resultados e discussões sobre a redução de ureia na fermentação para produção de etanol de milho.

4.1 PARÂMETROS DA FERMENTAÇÃO

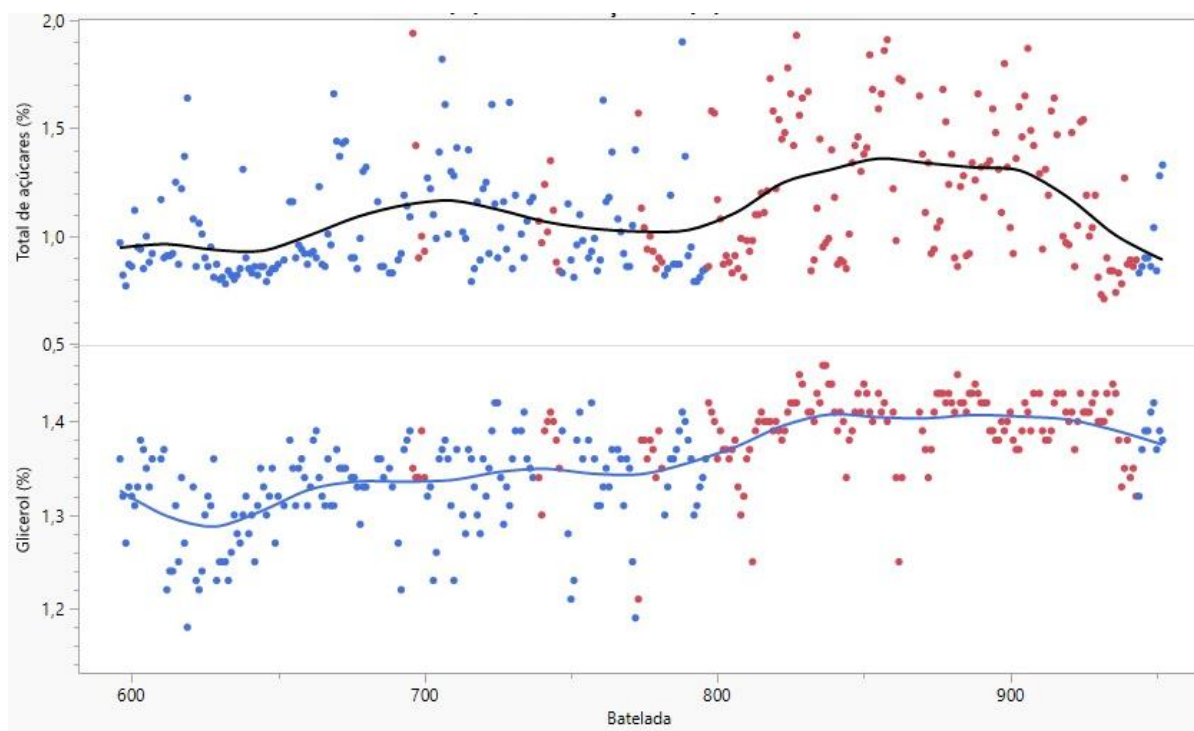
Inicialmente, as Figuras 8 e 9 mostram as curvas de tendência e os resultados pontuais dispersos para os parâmetros de etanol, conversão total, açúcares totais e glicerol ao final da fermentação das bateladas levadas em consideração para esta análise.

Figura 8: Dados de rendimento percentual de etanol e conversão no DROP das bateladas coletadas para análise.



Fonte: Autora, 2022.

Figura 9: Dados de percentual de açúcares e glicerol no DROP das bateladas coletadas para análise.



Fonte: Autora, 2022.

A Figura 8 mostra os dados para o percentual de etanol e conversão total, e a Figura 9 mostra o percentual de total de açúcares e glicerol. Os pontos em azul representam as bateladas em que foram utilizados a receita padrão de dosagem de ureia, e os pontos em vermelho correspondem as bateladas do teste de redução de ureia, sendo elas:

- 696 a 700;
- 738 a 746;
- 773 a 781;
- 797 a 943.

É possível notar para todos os parâmetros uma certa variação ao longo das bateladas, sejam elas padrão ou de redução. Entre si, os indicadores apresentam resultados coerentes, isto porque, para um período em que se tem maiores resultados para percentual de etanol ao final da fermentação, tem-se maiores índices de conversão, menos sobra de açúcares totais e menos produção de glicerol. Ao decorrer do decréscimo do rendimento em etanol, observa-se um aumento considerável na sobra de açúcares totais e glicerol, indicando que a levedura não conseguiu consumir todo açúcar e utilizou parte dele em rota metabólica de produção de glicerol, apontando possível estresse osmótico ao meio.

Contudo, as bateladas observadas no gráfico decorrem em um período de aproximadamente 4 meses, e o períodos de baixa e de alta em etanol apresentam tanto as bateladas com receita padrão como as de receita de redução. Em uma planta industrial, muitos fatores devem ser levados em consideração, tendo em vista o volume de trabalho, a qualidade da matéria prima que está sendo processada, a quantidade e eficiência dos equipamentos, pessoas em operação, fatores climáticos, entre outros. Dessa forma, o período foi dividido em 4 fases para ser analisada:

- 1ª fase: bateladas 596 a 650, constituídas somente por dosagens padrão de ureia;
- 2ª fase: bateladas 651 a 730, onde está incluído o primeiro teste de redução;
- 3ª fase: bateladas 731 a 810, onde estão incluídos integralmente outros dois testes e o início do 4º teste;
- 4ª fase: bateladas 811 a 952, contendo em maioria bateladas de redução e um teste com a dosagem padrão.

A tabela abaixo mostra a média, o desvio padrão e quantidade de amostra analisadas para etanol, conversão, total de açúcares e glicerol, nas quatro fases distintas, separando por receita padrão e redução.

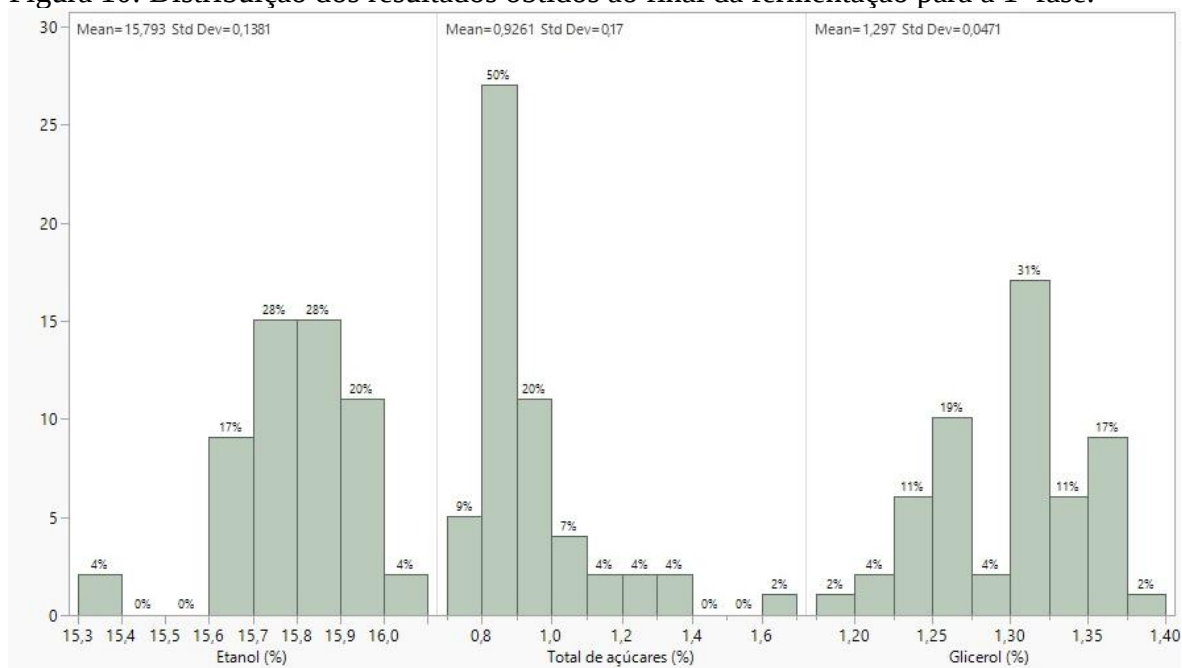
Tabela 2: Média e desvio padrão para as fases do estudo, distinguindo os grupos de receitas padrão e de redução.

Fase	Ureia	Etanol (%)			Conversão			Total de açúcares (%)			Glicerol (%)		
		Mean	Std Dev	N	Mean	Std Dev	N	Mean	Std Dev	N	Mean	Std Dev	N
1	Padrão	15,793	0,138	54,000	0,444	0,004	52,000	0,926	0,170	54,000	1,297	0,047	54,000
2	Padrão	16,050	0,164	69,000	0,450	0,005	68,000	1,134	0,311	69,000	1,334	0,041	69,000
	Redução	16,018	0,129	5,000	0,448	0,005	5,000	1,238	0,445	5,000	1,352	0,022	5,000
3	Padrão	15,889	0,205	47,000	0,447	0,006	47,000	1,050	0,268	47,000	1,346	0,050	47,000
	Redução	15,855	0,140	31,000	0,446	0,004	31,000	1,033	0,220	31,000	1,364	0,041	31,000
4	Padrão	15,846	0,055	7,000	0,446	0,002	7,000	1,024	0,202	7,000	1,393	0,017	7,000
	Redução	15,817	0,109	126,000	0,445	0,004	126,000	1,295	0,362	126,000	1,403	0,033	126,000

Fonte: Autora, 2022.

A 1ª fase, que compreende somente bateladas que receberam receita padrão de dosagem de ureia, tem uma média de 15,79% de rendimento em etanol, com conversão total de 0,444, sobra de açúcar de 0,926% e uma produção de glicerol de 1,30%. A Figura 10 mostra a distribuição dos resultados para este período:

Figura 10: Distribuição dos resultados obtidos ao final da fermentação para a 1ª fase.

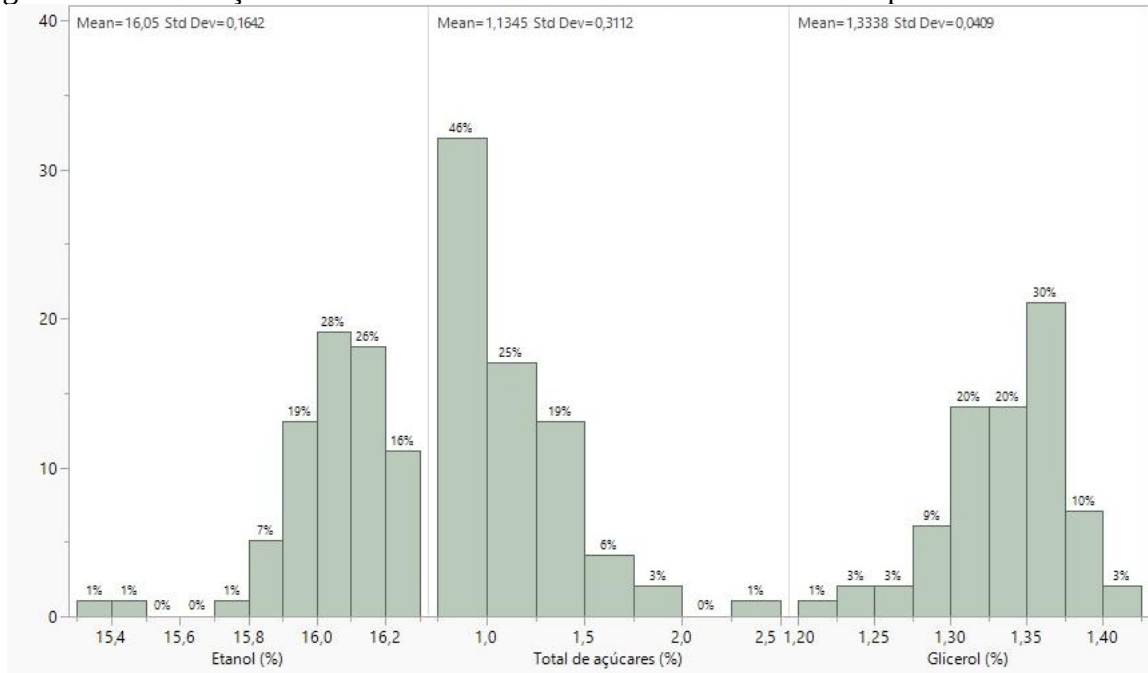


Fonte: Autora, 2022.

É possível observar que os resultados de rendimento em etanol se concentraram na faixa de 15,7 a 16%. Já para sobra de açúcares, o volume se concentrou na faixa de 0,80 a 0,90%, sendo considerada uma boa faixa em termos de conversão. O glicerol apresentou maior distribuição entre os resultados, sendo a maior concentração de 1,30 a 1,325%.

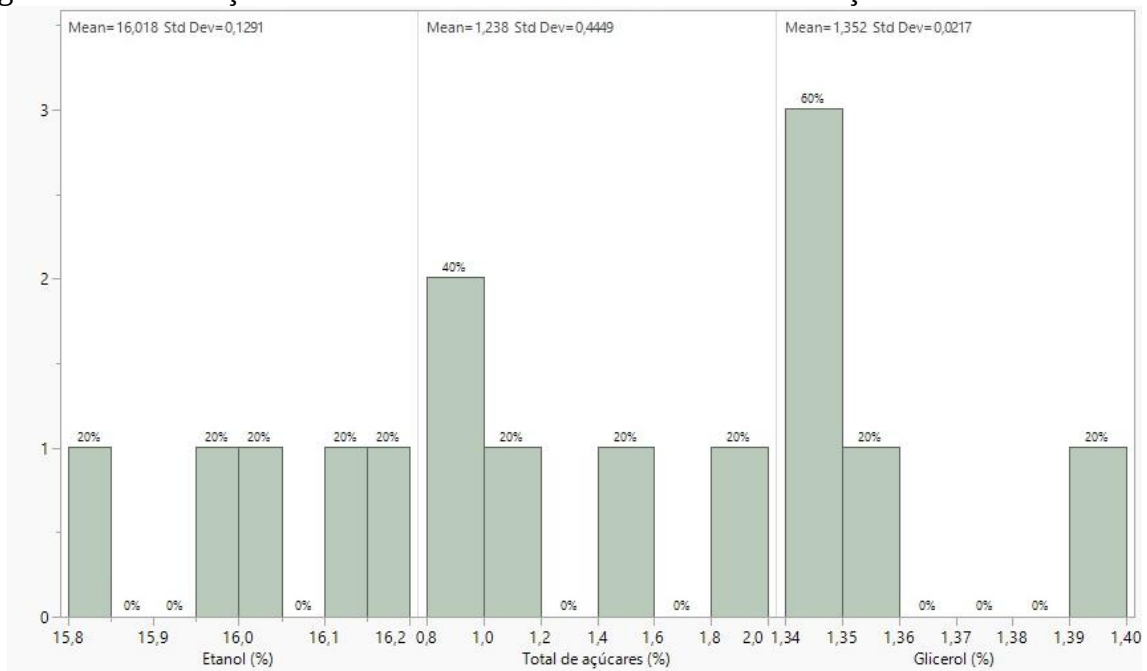
Para a segunda fase, além das bateladas com a receita padrão de ureia, também está incluído o primeiro teste de redução de ureia. A médias de etanol, conversão, total de açúcares e glicerol foram, respectivamente, 16,05%, 0,450, 1,134% e 1,334% para a receita padrão; e 16,02%, 0,448, 1,238% e 1,352% para as bateladas de redução. As Figuras 11 e 12 mostra como estão distribuídos os pontos:

Figura 11: Distribuição dos resultados referente as bateladas de receita padrão da 2ª fase.



Fonte: Autora, 2022.

Figura 12: Distribuição dos resultados referente as bateladas de redução da 2ª fase.



Fonte: Autora, 2022.

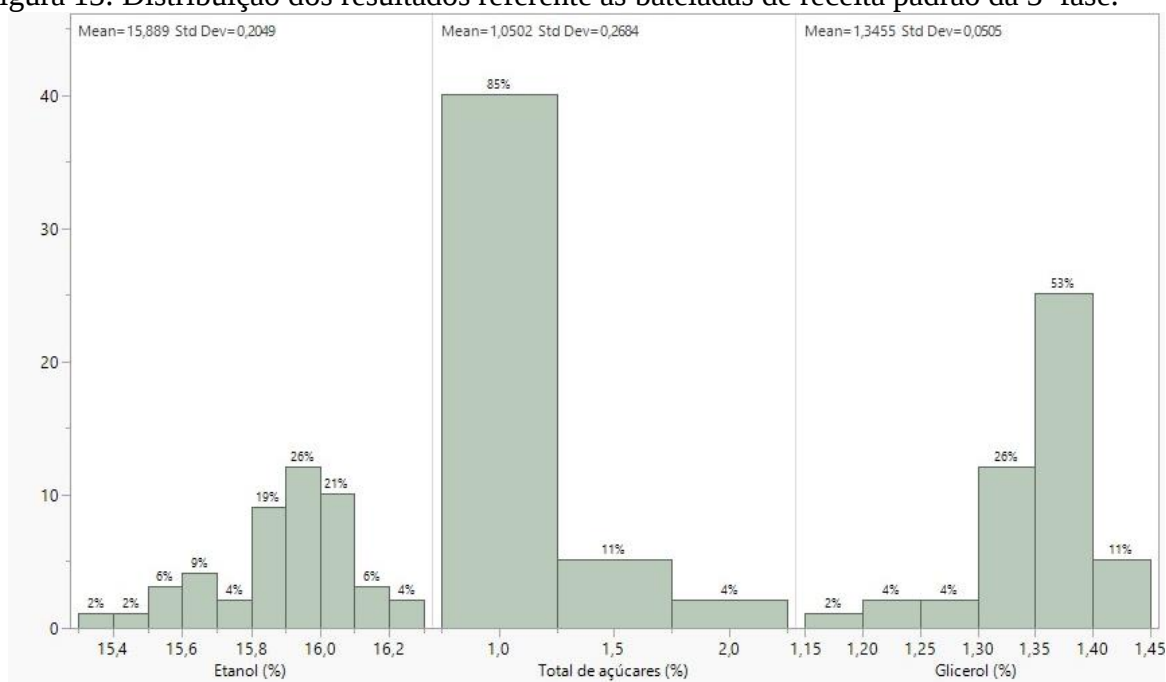
Para o primeiro caso, a maior distribuição para etanol encontra-se na faixa de 15,90 a 16,30%, apresentando rendimento maiores que a fase anterior. Já para o residual de açúcares, a maior concentração encontra-se entre 0,75 e 1,00%, contudo apresentando valores maiores de glicerol com 60% dos pontos na faixa de 1,34 a 1,35%.

Para a receita de redução, não houve muitos pontos de análise devido ao volume do teste inicial. Contudo, apresenta comportamento semelhante as bateladas de receita padrão, chegando a faixas de 16,30% de etanol, teor de açúcares entre 0,8 e 1,00% e 60% dos resultados de glicerol entre 1,34 e 1,35%.

Apesar de haver um decréscimo nos valores de etanol e conversão, e um aumento nos valores de açúcares e glicerol, os valores de P, que foram, respectivamente 0,6706; 0,282; 0,4872; e 0,3294 são maiores que 0,05, demonstrando não haver diferença estatística significativa.

A terceira fase compreende mais dois testes de redução de ureia e demais bateladas que receberam a dosagem padrão. As médias para este último caso foram de 15,89%, 0,447, 1,05% e 1,35% para etanol, conversão, total de açúcares e glicerol, respectivamente. Na mesma ordem, os testes de redução obtiveram médias de 15,85%, 0,446, 1,03% e 1,36%.

Figura 13: Distribuição dos resultados referente as bateladas de receita padrão da 3ª fase.

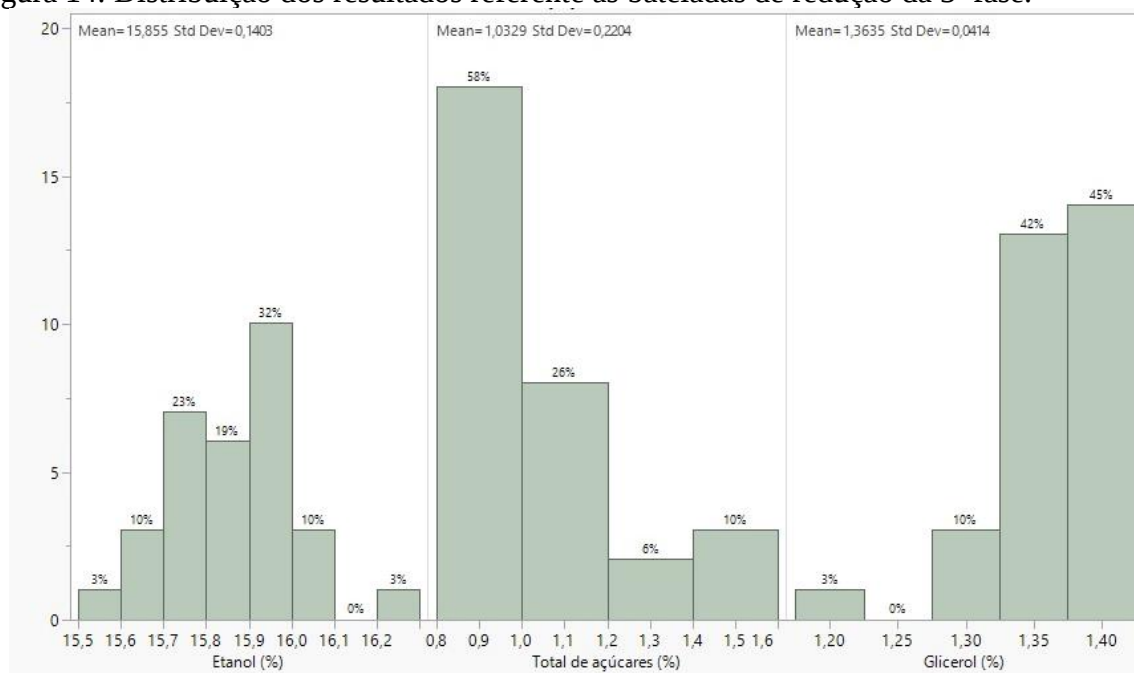


Fonte: Autora, 2022.

A Figura 13 demonstra como está a distribuição dos dados de percentual de etanol, total de açúcares e glicerol no DROP das bateladas de dosagem padrão de ureia. Os resultados de etanol obtiveram uma maior variação, com percentuais de 15,30 a 16,30%, tendo a maior incidência entre 15,90 e 16,10%.

Os resultados de residual de açúcares e glicerol obtiveram menor variação, concentrado seus valores entre 0,75 e 1,00%; e 1,35 e 1,40%, respectivamente.

Figura 14: Distribuição dos resultados referente as bateladas de redução da 3ª fase.



Fonte: Autora, 2022.

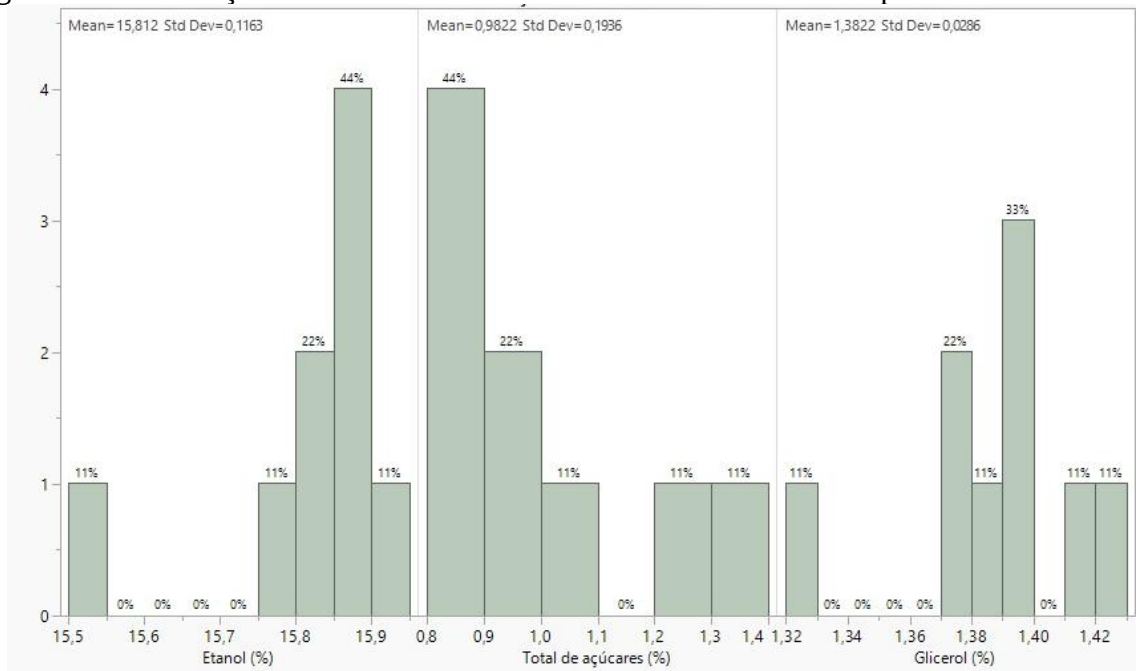
Para as rodadas de teste de redução de ureia (Figura 14), a faixa de variação para os resultados de etanol, obtendo resultados a partir de 15,50%. A maioria dos dados concentram-se na faixa de 15,90 a 16,00%, mesma faixa adquirida pelas bateladas de dosagem padrão. Para os dados de residual de açúcares a maior faixa de concentração foi de 0,80 a 1,00%, refletindo uma leve diminuição na média do resultado. Já o percentual de glicerol ao final da fermentação, faixa de maior repercussão foi de 1,325 a 1,425%.

Os valores encontrados para P foram de 0,4357; 0,2156; 0,7661; e 0,1023 para etanol, conversão, teor de açúcares e glicerol, respectivamente, não indicando diferença estatística significativa.

Por fim, a 4ª fase considerada para análise é composta majoritariamente por bateladas que receberam a receita de redução de ureia, sendo finalizada por com uma rodada de dosagem padrão. As médias para etanol, conversão, açúcares e glicerol para o último caso foram 15,85%, 0,446, 1,02% e 1,39%, respectivamente. Nesta mesma ordem, as médias para o período de redução foram 15,82%; 0,445; 1,30% e 1,40%.

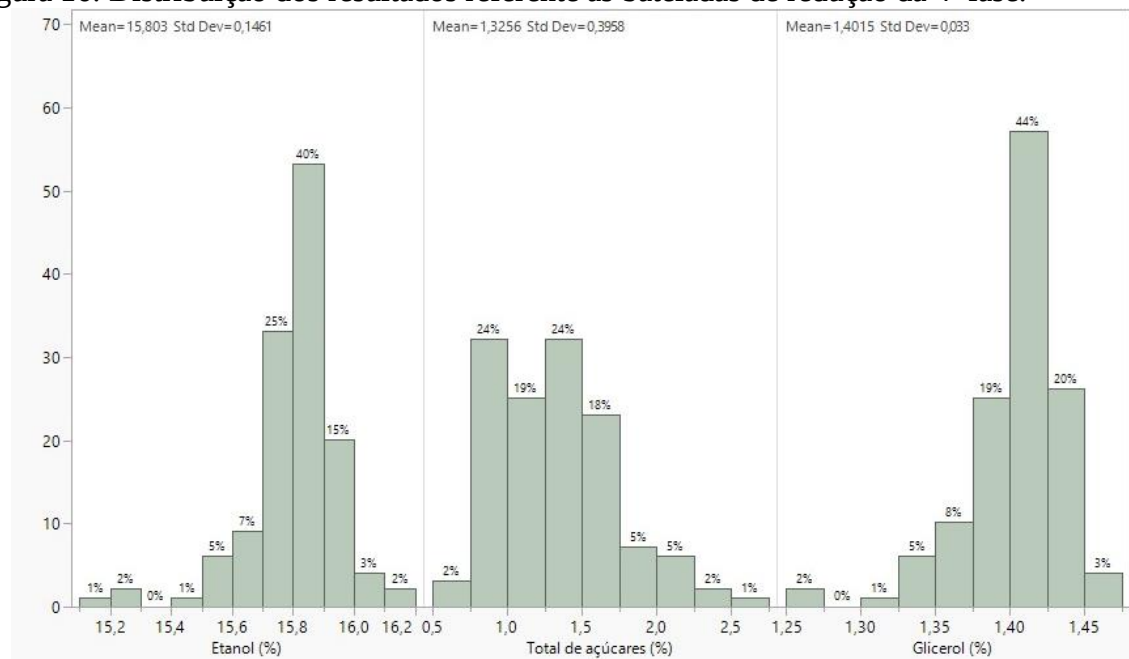
Dentre os valores apresentados, o que apresentou maior diferença foi o total de açúcares, com um aumento de 21% na sobra ao final da fermentação para as bateladas de redução, comprovado pelo valor-p de 0,0111 que demonstra diferença estatística significativa. Para os demais parâmetros de etanol, conversão e glicerol, os valores de P foram 0,8554; 0,3813; e 0,0906, descartando diferença estatística.

Figura 15: Distribuição dos resultados referente as bateladas de receita padrão da 4ª fase.



Fonte: Autora, 2022.

Figura 16: Distribuição dos resultados referente as bateladas de redução da 4ª fase.



Fonte: Autora, 2022.

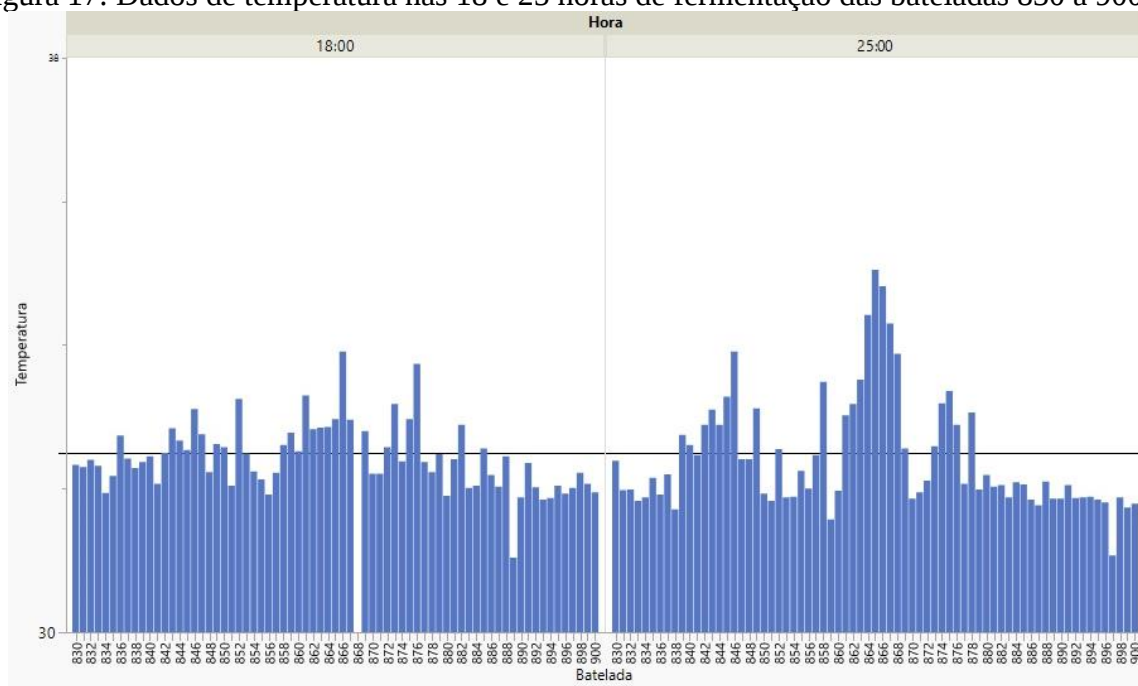
Comparativamente (Figuras 15 e 16), as bateladas de receita padrão obtiveram menor variação dos resultados, o que pode ser atribuído à quantidade de amostras analisadas. Contudo, para ambos, a maioria dos dados de percentual de etanol se concentra na faixa de

15,80 a 15,90%. Já o resultado de residual de açúcar mostrou uma ampla faixa de variação para as bateladas de redução de ureia, chegando a níveis de 2,75%.

Para esta fase, é possível observar um período crítico para o processo, com resultados sucessivos de etanol abaixo do esperado. Em uma planta industrial, muitos fatores devem ser levados em consideração, devido as condições de controle de processo. Questões como eficiência e limpeza dos equipamentos envolvidos na fermentação, temperatura, pH, contaminação bacteriana, qualidade da matéria-prima, que influencia diretamente a pureza do mosto, a quantidade de açúcar em que se está alimentando os fermentadores, tempo de fermentação e até mesmo erros operacionais podem acarretar numa sobra maior de açúcares e menores rendimentos em etanol.

Analisando a faixa mais crítica em termos de rendimento em etanol e residual de açúcares totais, foram encontrados dados de temperatura que excede o ideal para a atividade das leveduras, chegando a uma máxima de 35,5°C (Figura 17).

Figura 17: Dados de temperatura nas 18 e 25 horas de fermentação das bateladas 830 a 900.



Fonte: Autora, 2022.

As 18 e 25 horas de fermentação são os períodos de maior atividade da levedura, onde há maior liberação de energia e, consequentemente, elevação da temperatura. Segundo Guidini (2013), temperaturas elevadas geram estresse ao meio, pois além de contribuir para multiplicação bacteriana, pode intensificar a toxidez do etanol sobre o fermentado, perdendo viabilidade celular e causando baixos rendimentos em etanol.

Em geral, os resultados para as bateladas com redução de ureia obtiveram, em todas as fases, um rendimento menor em etanol com um acréscimo ao residual de açúcares e produção de glicerol. Contudo, as bateladas de receita original também sofreram com a mesma tendência nos dados ao longo do período de análise, não podendo atribuir tais resultados somente à redução da ureia. Os valores de P mostram que não houve diferença estatística significativa entre os resultados discutidos, exceto para o teor de açúcares na última fase, o que não comprometeu relevantemente o rendimento etanol.

Além disso, observando as Figuras 8 e 9, as últimas bateladas em que foi feita a dosagem padrão mostram uma tendência de queda em termos de etanol e aumento em sobra de açúcares. Considerando que em uma determinada batelada não se possui interferência de outras, somente do controle de processos em si, a receita padrão de ureia deveria apresentar um comportamento mais favorável de imediato. Em termos de variação, para ambas as receitas, o desvio padrão foi proporcional ao número de amostras, demonstrando certo nível de instabilidade nas variáveis do processo.

Yang et al. (2020), em escala experimental utilizando meio convencional, comparou a ureia e a amônia como fontes de nitrogênio na fermentação. Em geral, o experimento conduzido com ureia obteve os melhores resultados em conversão em etanol e taxa de produção de etanol, sendo esta última 30% maior que o teste conduzido com amônia. Além disso, a produção de glicerol fornecendo nitrogênio através da amônia foi de 26% maior que o meio utilizando ureia.

Li et al. (2016), utilizando meio com amido de milho e alta concentração de açúcar, comparou diferentes fontes de nitrogênio, como sulfato de amônio, ureia e extrato de levedura, bem como as suas concentrações, para produção de etanol. Em termos de conversão em etanol e eficiência da fermentação os melhores resultados foram 6,3% e 26,5%, para o meio utilizando sulfato de amônio; 8,7% e 36,5% para ureia; e 21% e 87,7% para os meios com extrato de levedura. Estes resultados foram obtidos nas concentrações de 50mM, 150mM e 2,5%, respectivamente.

O experimento conduzido com extrato de levedura obteve melhor performance frente às demais fontes de nitrogênio. Contudo, levando em consideração a produção em escala industrial, com altos volumes de utilização de insumos, o equilíbrio entre o custo e a eficiência é algo extremamente importante. O quilograma de ureia, considerando o mês de abril apresentado na Figura 1, é de 4,41 reais. Já o extrato de levedura, o preço de 500g é de aproximadamente 300 reais.

4.2 REDUÇÃO DOS CUSTOS

Por fim, ao longo das 356 bateladas apresentadas e analisadas, ao longo de aproximadamente 4 meses, considerando o preço apresentado na Figura 1, a receita padrão de dosagem de ureia, ou seja, 1800kg, acarretaria custos de aproximadamente R\$ 2.834.000,00 para companhia. Pondo em prática a redução proposta de 200kg por fermentador, os custos são de cerca de R\$ 2.519.000,00, apresentando uma redução de 11,11%, sem maiores comprometimentos do rendimento na fermentação.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De forma geral, os parâmetros de fermentação como produção de etanol, conversão, total de açúcares e produção de glicerol, apresentaram resultados mais promissores utilizando a receita padrão de dosagem de ureia. Contudo, nota-se uma grande variação dos dados ao longo do período de análise, que independe da receita utilizada. Isso indica que, em alguns casos, mesmo as bateladas com a receita original, obteve-se resultados não satisfatórios, ao passo que bateladas de redução também atingiram bons níveis de conversão e rendimento de etanol.

Isso levou a uma divisão da análise em quatro fases distintas. Ainda que as médias gerais para a receita de redução apresentem um decréscimo em comparação com a receita padrão, os valores P demonstram que não há diferença estatística significativa, podendo ser desconsiderada a hipótese de interferência da redução de ureia. Além disso, o rendimento em etanol na primeira fase, constituída somente por bateladas que receberam 1800kg integralmente, foi de 15,79%, sendo menor que as demais médias para a redução, inclusive a última fase em que é observado um período crítico de baixa em rendimento, que foi de 15,82%.

A produção em escala industrial coloca em evidência outros pontos de atenção, como o próprio controle de processo, a eficiência e limpeza dos equipamentos envolvidos na operação, a matéria-prima; e para a fermentação, a temperatura, incidência de contaminação, entre outros pontos. A última fase apresentou picos de temperatura nas 25 horas de fermentação em algumas bateladas, o que pode ter contribuído para o estresse osmótico no meio, gerando menores índices de etanol e maior produção do glicerol.

Por fim, outras fontes de nitrogênio, até mesmo mais eficientes podem ser utilizadas. Contudo, os custos de aplicação de determinados insumos podem não ser favoráveis a companhia, que precisa balancear rendimento e custos de produção. Resultados com extrato de levedura, de acordo com a literatura, se mostraram favoráveis, porém seus custos estão cerca de 120 vezes acima do preço da ureia.

A receita de redução de ureia trouxe um ganho em custos para a companhia de, aproximadamente, 11% em relação a receita padrão de dosagem, sem maior comprometimento no rendimento de produção de etanol na fermentação.

O etanol de milho é uma tecnologia relativamente nova que vem ganhando espaço no Brasil. Dessa forma, ainda são escassos os estudos desse contexto, podendo ainda ser exploradas novas fontes de nitrogênio e demais concentrações.

REFERÊNCIAS

- ABDALA, T. O. **Análise comparativa dos processos de produção de etanol anidro**. 2017. Monografia (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, 2017.
- ANTUNES, Silvio Luís. **Inclusão de novos coprodutos derivados do processo de produção de etanol de milho em dietas de terminação de bovinos**. 2020. Dissertação (Mestre em Ciências) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo, 2020.
- BORGES, J. R. M. **Obtenção de bioetanol por fermentação a partir do milho**. 2018. Monografia (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade de Uberaba, Uberaba, Minas Gerais, 2018.
- BORTOLETTO, A. M.; ALCARDE, A. R. Dominante nos EUA, etanol de milho é opção, no Brasil, para safra excedente. **Rev. Visão Agrícola**, Piracicaba, São Paulo, n. 13, p. 135 – 137, 2015.
- CARREGOSA, L. **Guerra eleva preço de importação dos fertilizantes em US\$ 100**. [S. l.], 10 mar. 2022. Disponível em: <https://www.poder360.com.br/europa-em-guerra/guerra-eleva-preco-de-importacao-dos-fertilizantes-em-us-100/>. Acesso em: 15 maio 2022.
- CERQUEIRA, D. P. **Fermentação alcoólica de mosto com alta concentração de açúcar**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo, 2013.
- CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira [de] cana-de-açúcar**, v. 7- Safra 2020/21, n. 4 - Quarto levantamento, Brasília, p. 1 - 57, maio de 2021.
- CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira [de] cana-de-açúcar**, v. 8 - Safra 2021/22, n. 4 - Quarto levantamento, Brasília, p. 1-59, abril de 2022.
- CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira [de] cana-de-açúcar**, v. 9 - Safra 2022/23, n. 1 - Primeiro levantamento, Brasília, p. 1-57, abril de 2022.
- DONKE, A.C.G. **Avaliação de desempenho ambiental e energético da produção de etanol de cana, milho e sorgo em uma unidade integrada, segundo a abordagem do ciclo de vida**. 2016. 243p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- EPE. Empresa de Pesquisa Energética. **Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis**: ano 2019. Rio de Janeiro, 2020.
- FERRARI, F. C. S. **Fatores operacionais e cinética do processo fermentativo para otimização da produção de etanol em escala industrial**. 2013. Dissertação (Mestre em Microbiologia Agropecuária) - Universidade Estadual Paulista, Jabotiacabal, São Paulo, 2013.

- FERREIRA, J. C.; PATINO, C. M. O que realmente significa o valor-p?. **J Bras Pneumol**, Uberaba, Minas Gerais, 2015. DOI <https://doi.org/10.1590/S1806-37132015000000215>. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/jbpneu/a/SWk5XsCsXTW7GBZq8n7mVMJ/?format=pdf&lang=pt>> . Acesso em: 21 maio 2022.
- FERREIRA, R. L. S. *et al.* Enriquecimento do mosto de milho com nutrientes nitrogenados e fosfatados para melhoria da fermentação alcoólica. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, Paraná, v. 7, n. 3, p. 26131 - 26142, 2021.
- GUIDINI, C. Z. **Fermentação alcoólica em batelada alimentada empregando *Saccharomyces cerevisiae* de características floculantes**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, 2013.
- LAUTERT, I. P. A. S. **Valor nutricional de coprodutos da produção de etanol de milho para suínos**. 2016. Dissertação (Mestre em Zootecnia) - Universidade Federal de Mato Grosso, Sinop - MT, 2016.
- LI, Z. *et al.* Effects of nitrogen source on ethanol production in very high gravity fermentation of corn starch. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 70, p. 229 - 235, 2016. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.10.055>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107016304473>. Acesso em: 21 maio 2022.
- MONTEIRO, B. M. S. **Produção de etanol combustível: efeitos da suplementação nitrogenada na fermentação de mosto de caldo de cana com alta concentração de açúcar**. 2016. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo, 2016.
- MOREIRA, M. M. R. *et al.* Análise socioeconômica e ambiental da produção de etanol de milho no Centro Oeste brasileiro. **PolicyBrief**, São Paulo, 2018.
- OLIVEIRA, A. B. S. **Energia metabolizável e digestibilidade de aminoácidos de coprodutos do etanol de milho para frangos de corte**. 2019. Dissertação (Mestre em Ciências) - Universidade de São Paulo, Piracicaba - SP, 2019.
- RFA. Renewable Fuels Association. Annual World Fuel Ethanol Production (Mil. Gal.). Disponível em: < <https://ethanolrfa.org/markets-and-statistics/annual-ethanol-production> >. Acesso em: 30 abr. 2022.
- ROSSETO, R. E. *et al.* Panorama do etanol brasileiro. **II Seminário de Engenharia de Energia na Agricultura**: Acta Iguazu, Paraná, ano 2017, v. 6, n. 5, p. 13-22, 2017.
- SAMPAIO, A. B. **Controle estatístico de contaminantes na fermentação alcoólica em uma usina de etanol de milho**. 2021. Monografia (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá - MT, 2021.
- SILVA, H. J. T.; SANTOS, P. F. A.; JUNIOR, E. C. N.; VIAN, C. E. F. Aspectos técnicos e econômicos da produção de etanol de milho no Brasil. **Revista de Política Agrícola**, [s. l.], ano XXIX, n. 4, p. 142 - 159, 2020.

SOARES, A. A.; JUNIOR, J. C. Z. O Brasil como grande player no mercado mundial de etanol. **Revista de Política Agrícola**, [s. l.], ano XXX, n. 3, p. 57 - 71, 2021.

SUMIKAWA, Victor Iwao Oliveira. **Avaliação da Produção de Etanol em Usinas Flex de Cana-de-açúcar e Milho**. 2019. Monografia (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, 2019.

Ureia Preço Mensal: Real brasileiro por Tonelada. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.indexmundi.com/pt/pre%C3%A7os-de-mercado/?mercadoria=ureia&meses=12&moeda=brl>. Acesso em: 15 maio 2022.

Yang, X., Yang, Y., Huang, J. et al. Comparisons of urea or ammonium on growth and fermentative metabolism of *Saccharomyces cerevisiae* in ethanol fermentation. **World J Microbiol Biotechnol** 37, 98 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11274-021-03056-9>.