

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

*Alguns*  
" ESTUDO DE PARÂMETROS PARA PRECIPITAÇÃO DE GLICEROL ATRAVÉS DE COMPLEXAÇÃO COM ZIRCÔNIO EM VINHAÇAS DE ÁLCOOL CARBURANTE E DE AGUARDENTE E EM LIXÍVIAS FRACAS DE SABOARIA "

IVANA MARIA PEREIRA  
Engenheira de Alimentos

PROF. DR. ROBERTO HERMÍNIO MORETTI  
Orientador

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos

Parecer

*Este exemplar*

1991.

*corrigida a redação final da tese defendida por Ivana Maria Pereira e aprovada pela Comissão Julgadora em 22.03.91. Campinas, 22 de março de 1991.*

*Roberto Moretti*

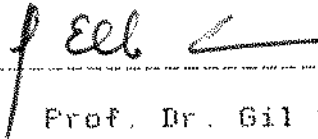
UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

BANCA EXAMINADORA



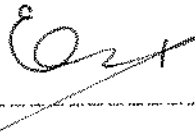
---

Prof. Dr. Roberto Hermínio Moretti  
Orientador



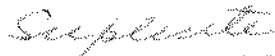
---

Prof. Dr. Gil Eduardo Serra  
Membro



---

Prof. Dr. Enrique Ortega Rodriguez  
Membro



---

Prof. Dr. Nelson Horacio Pezoa Garcia  
Membro

2203/21

" é justamente a possibilidade de realizar  
um sonho que torna a vida interessante"

O Alquimista

Paulo Coelho

Aos meus pais pelo apoio e incentivo,  
fundamentais na conclusão deste trabalho

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Roberto Hermínio Moretti pela orientação segura com que conduziu este trabalho, pelo incentivo e amizade.

Aos Profs. Drs. Nelson Horacio Pezoa Garcia, Gil Eduardo Serra e Enrique Ortega Rodriguez pela colaboração na redação final deste trabalho.

Aos Profs. Drs. Morris W. Montgomery e Hilary C. de Menezes pelas sugestões e amizade.

Aos professores e técnicos responsáveis pelos laboratórios de onde foram utilizados equipamentos ; foram tantos os empréstimos que é impossível citar nomes.

À Usina Estér pelo fornecimento das amostras de vinhaça.

À Bessy Lever pelo fornecimento das amostras de lixívia fraca.

À Minebra pelo fornecimento das amostras de hidróxido de zircônio.

Ao FAP pela ajuda financeira na compra de reagentes.

À CAPES pela bolsa de estudos.

Ao Departamento de Tecnologia de Alimentos e à Faculdade de Engenharia de Alimentos pela possibilidade de realização deste trabalho.

À Associação Brasileira das Indústrias de Alimentação (ABIA) pelo auxílio financeiro na impressão deste trabalho.

À Sra. Angelina Franco de Godoy pela orientação na elaboração das referências bibliográficas.

À Márcia Guadagnini pela ajuda na datilografia deste trabalho.

Ao "pessoal" da Secretaria do Departamento de Tecnologia de Alimentos pela colaboração e amizade.

Ao José Luiz Ramirez Áscheri pela ajuda na utilização do microcomputador e amizade.

Aos meus grandes amigos do laboratório de frutas e hortaliças: Ana, Natalina, Liliana, César e Jardine pela paciência e apoio nos momentos difíceis, pela convivência harmoniosa e deliciosa, que nos torna uma família.

À Teresa, Márcia, Caroline e Rosemar pela amizade desde os tempos da graduação.

A todos que de alguma forma colaboraram na realização deste trabalho.

## INDICE GERAL

Página

INDICE DE TABELAS

INDICE DE FIGURAS

RESUMO

SUMMARY

I. INTRODUÇÃO.....	01
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	03
II.1. Glicerol.....	03
II.2. Produção de etanol.....	07
II.3. Fermentação alcoólica.....	11
II.4. Vinhaça.....	21
II.5. Recuperação de glicerol a partir de soluções aquosas diluídas de glicerol.....	24
II.6. Metodologias para determinação de glicerol.....	30
II.7. Zircônio.....	32
III. MATERIAL E MÉTODOS.....	34
III.1. Matéria-prima.....	34
III.1.1. Vinhaça.....	34
III.1.2. Lixívia fraca de saboaria.....	35
III.1.3. Zircônio.....	35
III.2. Métodos.....	35
III.2.1. Caracterização das vinhaças.....	35
III.2.2. Caracterização da lixívia fraca.....	38
III.2.3. Umidade do precipitado formado.....	39
III.2.4. Caracterização do hidróxido de zircônio úmido.....	39
III.2.5. Avaliação de parâmetros para precipitação de glicerol através da complexação com zircônio em vinhaças.....	41
III.2.6. Avaliação de parâmetros para precipitação de glicerol através da complexação com zircônio em lixivias fracas.....	44
III.2.7. Critérios de avaliação dos resultados.....	46
III.2.8. Avaliação estatística.....	47

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
IV.1. Caracterização das vinhaças.....	48
IV.2. Caracterização da lixívia fraca.....	49
IV.3. Caracterização do hidróxido de zircônio úmido.....	50
IV.4. Avaliação de parâmetros para precipitação de glicerol através da complexação com zircônio em vinhaça mista de álcool carburante, vinhaça de aguardente, vinhaça mista pré-concentrada e em lixívias fracas de saboaria.....	50
IV.4.1. Estudo do pH de precipitação.....	50
IV.4.2. Estudo do efeito da concentração de zircônio com diferentes processos de separação de precipitado....	66
IV.4.2.1. Centrifugação.....	66
IV.4.2.2. Decantação.....	78
IV.4.3. Avaliação dos processos de separação de precipitado..	92
IV.4.4. Estudo do efeito da concentração de zircônio e avaliação dos processos de separação de precipitado em vinhaça mista pré-concentrada.....	96
V. CONCLUSÕES.....	101
VI. SUGESTÕES.....	103
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105
ANEXOS.....	112



## INDICE DE TABELAS

TABELA n.º		Página
1	Produtos formados durante a fermentação de 100 g de glucose.....	14
2	Composição química da vinhaça de melação, de caldo e mista.....	22
3	Características da vinhaça mista.....	23
4	Características médias das vinhaças utilizadas nos estudos.....	48
5	Média dos resultados obtidos a partir da variação no pH de precipitação, com vinhaça mista e separação por centrifugação.....	51
6	Média dos resultados obtidos a partir da variação no pH de precipitação, com vinhaça de aguardente e separação por centrifugação.....	52
7	Média dos resultados obtidos a partir da variação no pH de precipitação, com lixívia fraca de saboaria e separação por centrifugação.....	53
8	Composição média aproximada dos precipitados formados a pH 9,0 e separados por centrifugação.....	64
9	Média dos resultados obtidos a partir da variação na concentração de zircônio, com vinhaça mista e separação por centrifugação.....	68
10	Média dos resultados obtidos a partir da variação na concentração de zircônio, com vinhaça aguardente e separação por centrifugação.....	69
11	Média dos resultados obtidos a partir da variação na concentração de zircônio, com lixívia fraca e separação por centrifugação.....	70
12	Concentração ótima de zircônio para precipitação de glicerol através da complexação com zircônio e separação por centrifugação.....	74

13	Média dos resultados obtidos a partir da variação nos tempos de decantação com vinhaça mista.....	79
14	Média dos resultados obtidos a partir da variação na concentração de zircônio, com vinhaça mista e separação por decantação.....	82
15	Média dos resultados obtidos a partir da variação na concentração de zircônio, com vinhaça de aguardente e separação por decantação.....	83
16	Média dos resultados obtidos a partir da variação na concentração de zircônio, com lixívia fraca e separação por decantação.....	84
17	Concentração ótima de zircônio para precipitação de glicerol através da complexação com zircônio e separação por decantação.....	89
18	Composição média aproximada dos precipitados formados a pH 9,0 e separados por decantação.....	90
19	Média dos resultados obtidos a partir da variação na concentração de zircônio, na forma de hidróxido com vinhaça mista pré-concentrada.....	97

## ÍNDICE DE FIGURAS

### FIGURA

n.º		Página
1	Evolução na produção de álcool.....	09
2	Fluxograma da produção de álcool.....	10
3	O balanço redox durante a fermentação alcoólica.....	16
4	Desbalanço redox na formação de acetaldeído.....	17
5	Balanço redox durante a fermentação de glicerol (2.ª forma da fermentação de Neuberg).....	18
6A	Desbalanço redox na formação de acetato.....	19
6B	Balanço redox durante a fermentação alcalina.....	20
7	Comportamento do fator de concentração de glicerol (f) em função do pH de precipitação, com vinhaça mista de álcool carburante e separação por centrifugação	55
7A	Perda de zircônio no sobrenadante em função do pH de precipitação, com vinhaça mista de álcool carburante e separação por centrifugação....	56
8	Comportamento do fator de concentração de glicerol (f) em função do pH de precipitação, com vinhaça de aguardente e separação por centrifugação.....	57
8A	Perda de zircônio no sobrenadante em função do pH de precipitação, com vinhaça de aguardente e separação por centrifugação.....	58
9	Comportamento do fator de concentração de glicerol (f) em função do pH de precipitação, com lixívia fraca e separação por centrifugação.....	59
9A	Perda de zircônio no sobrenadante em função do pH de precipitação, com lixívia fraca e separação por centrifugação.....	60
10	Comportamento do fator de concentração de glicerol (f) em função da variação na concentração de zircônio, com vinhaça mista de álcool carburante e separação por centrifugação.....	71

11	Comportamento do fator de concentração de glicerol (f) em função da variação na concentração de zircônio, com vinhaça de aguardente e separação por centrifugação.	72
12	Comportamento do fator de concentração em glicerol (f) em função da variação na concentração de zircônio, com lixívia fraca e separação por centrifugação.....	73
13	Comportamento do fator de concentração de glicerol (f) em função da variação no tempo de decantação, com vinhaça mista de álcool carburante e separação por decantação.....	80
14	Comportamento do fator de concentração de glicerol (f) em função da variação na concentração de zircônio, com vinhaça mista de álcool carburante e separação por decantação.....	85
15	Comportamento do fator de concentração de glicerol (f) em função da variação na concentração de zircônio, com vinhaça de aguardente e separação por decantação..	86
16	Comportamento do fator de concentração de glicerol (f) em função da variação na concentração de zircônio, com lixívia fraca e separação por decantação.....	87
17	Influência dos processos de separação de precipitado no comportamento do fator de concentração de glicerol (f), para diferentes compostos de zircônio e com vinhaça mista.....	93
18	Influência dos processos de separação de precipitado no comportamento do fator de concentração de glicerol (f), para diferentes compostos de zircônio e com vinhaça de aguardente.....	94
19	Influência dos processos de separação de precipitado no comportamento do fator de concentração de glicerol (f), para diferentes compostos de zircônio e com lixívia fraca.....	95

20	Comportamento do fator de concentração de glicerol (f) em função da variação na concentração de zircônio para diferentes meios de separação de precipitado, com vinhaça de álcool carburante pré-concentrada.....	99
----	---	----

## RESUMO

Neste trabalho avaliaram-se diferentes parâmetros, a nível de laboratório, para precipitar glicerol de vinhaça mista da produção de álcool carburante e vinhaça de caldo de cana da produção de aguardente, bem como de lixívias fracas de saboaria, através da complexação do glicerol com zircônio e posterior separação por centrifugação e decantação natural.

Os processos utilizados consistiram do aquecimento dos efluentes( vinhaças "in natura" e pré-concentrada ou lixívias) com compostos de zircônio dando formação a um complexo glicerol-zircônio que precipita em meio alcalino. O precipitado foi então separado por centrifugação ou por decantação natural. Os precipitados após aquecimento a pH ácido liberam o glicerol, que pode então ser destilado.

As variáveis estudadas foram: pH de precipitação do complexo glicerol-zircônio; concentração de zircônio; compostos de zircônio (cloreto, nitrato e hidróxido); processo de separação de precipitado e tempo de decantação natural.

Os resultados mostraram que a pH 9,0 obteve-se a melhor precipitação do complexo glicerol-zircônio conseguindo-se uma maior concentração de glicerol no precipitado com menor perda de zircônio no sobrenadante para todos os efluentes empregados.

A maior eficiência na concentração de glicerol foi obtida com hidróxido de zircônio para os dois processos de separação de precipitado e com todos os efluentes estudados.

A decantação natural foi um processo de separação de precipitado melhor que a centrifugação quando utilizou-se hidróxido de zircônio, tanto para as vinhaças quanto para a lixívia. O tempo ótimo de decantação foi de 3 horas.

As concentrações ótimas de zircônio, quando foi empregado hidróxido e utilizando a decantação como processo de separação, foram de 1,6 % (m/v) para vinhaça mista da produção de álcool carburante e vinhaça de aguardente. Para vinhaça mista pré-concentrada e lixívia fraca, esta concentração foi de 2,0% (m/v).

## SUMMARY

In this research, the different parameters involved in the precipitation of glycerol from fuel alcohol stillage (vinasse), distilled alcoholic liquor stillage and from a watery lye resulting from soap production, using complexing of the glycerol by zirconium and subsequent separation by centrifugation and by natural decantation were evaluated.

The process used consisted of heating those effluents (unconcentrated and pre-concentrated vinasse or lye) with zirconium compounds, thus forming a glycerol-zirconium complex that precipitated in an alkaline medium. The precipitate was separated by centrifugation or decantation. After heating under acid conditions the precipitates released the glycerol, which could then be distilled.

The variables studied were: pH for complex precipitation; zirconium concentration; zirconium compounds (chloride, nitrate and hydroxide); precipitate separation process and natural decantation time.

The results showed that, with all the effluents studied, the optimum pH for the precipitation of the glycerol-zirconium complex was 9.0 in order to obtain the highest glycerol concentration in the precipitate with lower loss of zirconium in the supernatant.

In all cases the most efficient compound for glycerol concentration was zirconium hydroxide.



Natural decantation was a better process for precipitate separation than centrifugation when the compound used was zirconium hydroxide both for the stillages and for the watery lye. The optimum sedimentation time was three hours.

The optimum zirconium concentration was 1.6% when using hydroxide zirconium and decantation as the precipitate separation process for the unconcentrated sugar cane stillages resulting from fuel alcohol production and resulting from distilled alcoholic liquor, and 2.0 % for the pre-concentrated sugar cane stillages resulting from fuel alcohol production and for the watery lye.

## I. INTRODUÇÃO

O glicerol, também conhecido como glicerina, é um triálcool de uso diversificado em produtos como alimentos, bebidas, plásticos, tintas, coberturas de proteção, cosméticos, produtos farmacêuticos, metais, explosivos, etc.

é o principal subproduto na fabricação de sabões a partir da saponificação de óleos e gorduras. Pode também ser produzido por síntese a partir de hidrocarbonetos gasosos ou por fermentação.

Como um produto de fermentação, o glicerol foi primeiro identificado por Pasteur em 1858. O glicerol é considerado um produto secundário da fermentação alcoólica cuja natureza e quantidade dependem principalmente da natureza da matéria-prima, do microrganismo, das condições de fermentação, etc. Entre os produtos secundários da fermentação alcoólica estão : glicerol, ácido succínico, aldeído acético e alcoois superiores.

O glicerol é o mais importante subproduto não gasoso da fermentação alcoólica. A produção deste metabólito varia de 6 a 12 kg por 100 kg de etanol.

A vinhaça é um resíduo da fabricação de álcool etílico e é produzida, em média, na proporção de 13 litros para cada litro de álcool fabricado, de acordo com fatores industriais de processamento . Com a expansão da indústria alcooleira, como reflexo da crise do petróleo, houve necessidade de se encontrar alternativas para o aproveitamento da vinhaça. Em função de sua composição química, a vinhaça pode substituir parcial ou total-

mente as adubações minerais da cana-de-açúcar. Entretanto, se usada em excesso, pode acarretar sérias alterações sobre a qualidade da matéria-prima conduzindo a diminuições no teor de sacarose e elevação nos teores de cinzas do caldo. A vinhaça é considerada um agente poluidor devido à sua elevada demanda biológica de oxigênio (DBO). O tratamento de efluentes implica altos custos além de levar à produção de odores desagradáveis e desenvolvimento de insetos.

A produção de sabão resultante da reação de saponificação envolvendo um triglicerídeo e uma base (NaOH ou KOH) dá origem aos sais de ácidos carboxílicos (sabão) e ao glicerol. Deste processo origina-se a lixívia forte com uma concentração média de 10 a 15 g de glicerol por 100 ml. A lixívia fraca origina-se da lavagem do sabão e apresenta uma concentração média de glicerol de 2 g por 100 ml. A lixívia fraca é um problema para a indústria porque quando misturada à lixívia forte prejudica os parâmetros já otimizados de concentração e destilação do glicerol.

O estudo dos parâmetros para precipitação de glicerol através da complexação com zircônio em efluentes como vinhaças e lixívias fracas seria uma alternativa tecnológica para o melhor aproveitamento dos mesmos.

## II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### II.1. GLICEROL

O glicerol também chamado glicerina ou propanetriol, é um líquido viscoso, inodoro e incolor, de sabor levemente adocicado. É um triálcool com um grupo hidroxila em cada um dos três átomos de carbonos adjacentes, a sua fórmula é  $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$  (UNDERKOFER, 1954).

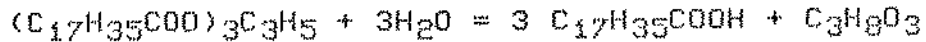
Em sua forma pura anidra, o glicerol tem uma densidade de 1.261 (20°C/4°C), ponto de fusão de 18.2°C e ponto de ebulição de 290°C acompanhado de decomposição (PATURAU, 1969).

O glicerol é usado em diversos produtos como explosivos, alimentos, bebidas, cosméticos, plásticos, tintas e coberturas de proteção (UNDERKOFER, 1954).

O glicerol participa da produção de resinas de alquílias; é usado como um plastificante na indústria de celofane e também como solvente e agente formulante em indústrias farmacêuticas e de cosméticos. É usado como umectante em tabaco e é importante na indústria de nitroglicerina (PATURAU, 1969).

A principal fonte de glicerol é a partir da saponificação de óleos e gorduras para produção de sabões. Pode também ser produzido a partir de hidrocarbonetos gasosos ou por fermentação.

Na cisão de óleos e gorduras para produção de ácidos graxos, o glicerol é um subproduto como exemplifica a equação abaixo: (PATURAU, 1969):



#### II.1.1. Produção de Glicerol por Fermentação

A produção de glicerol pode ser realizada por via biotecnológica ou química. Os processos biotecnológicos ocorrem a partir do aproveitamento de subprodutos da fermentação alcoólica. Há também processos fermentativos de aplicações dirigidas especialmente para produção de glicerol.

As numerosas patentes que existem para produção de glicerol por fermentação podem ser classificadas em 2 tipos principais: a fermentação sulfídrica e a fermentação alcalina.

##### A - O Processo Sulfídrico

Este processo foi desenvolvido por Connstein e Ludecke na Alemanha durante a I Guerra Mundial. É frequentemente chamado processo "Protol". Eles conseguiram desviar a fermentação do açúcar adicionando ao meio, levemente alcalinizado, sulfito de sódio, conseguindo que se formasse predominantemente glicerina e acetaldeído. A fermentação alcoólica ocorre paralelamente. Fermentando a 30°C, durante 3 a 5 dias, uma solução de açúcar, a 10%

em volume, adicionada de 40g de sulfito de sódio e sais nutritivos com 10g de levedura prensada, originam-se 20 a 25g de glicerina bruta e 30g de álcool e alta % de aldeídos. Formam-se também 5g de acetaldeído e 40g de dióxido de carbono (KRETZSCHMAR, 1961).

KALLE e col. (1985) modificaram o processo sulfídrico convencional para produção de glicerol a partir de melão de cana, para obter concentrações acima de 230g/l em fermentação sob vácuo (80 mm). A quantidade requerida de sulfito para produção ótima de glicerol foi reduzida em dois terços, a concentração de etanol no meio foi mantida abaixo de 30g/l.

## B - Os Processos Alcalinos

### B.1. Processo de Eoff

Este processo desenvolvido nos Estados Unidos em 1917, utilizou como meio de fermentação uma solução contendo 17,5 a 20,0 % de açúcares. Linhagens especiais de *Saccharomyces ellipsoideus* foram selecionadas para produzir melhores resultados. Carbonato de Sódio em pó (5%) foi adicionado em 5 batches ao meio de fermentação. A fermentação levou de 5 a 7 dias a 30 - 32°C. Com melão como matéria-prima, Eoff obteve 19,6 a 27,1 % de glicerol em relação ao teor de açúcar fermentescíveis (UNDERKOFER, 1954).

## B.2. Processo de Schade

Neste processo patenteado em 1947 nos Estados Unidos, os constituintes voláteis (etanol, acetaldeído, dióxido de carbono) são removidos do substrato à medida que são produzidos através de borbulhamento com nitrogênio, oxigênio ou ar. A fermentação é conduzida a 34-37°C, com duração de 12-24h e o pH é mantido em 6,9 e 7,3 por adição de agentes neutralizantes como hidróxidos ou carbonatos de metais alcalinos. Determinou-se que 10 - 20% dos carboidratos do meio podem ser transformados em glicerol (UNDERKOFER, 1954).

### II.1.2. Produção de Glicerol por Hidrogenação de Sacarose

Este método originário do processo alemão de glicogênio, onde uma solução de açúcar reagiu com hidrogênio na presença de um catalisador a 325 atm e 100 - 140°C produzindo 40% de glicerol (PATURAN, 1969).

Conrandin e col. (1962) cit.p. PATURAN (1969) hidrogenou uma solução de sacarose a 10% a pH 12,0 usando níquel ou terra diatomácea como catalisador a 180 - 250°C e sob uma pressão de 50 - 250 atm. O tempo de reação foi de 2 a 10 min e o produto principal foi o glicerol.

Uma solução aquosa de açúcar invertido a 50% é misturada com 0,5 a 4% de níquel reduzido mantido em terra diatomácea e estimulado pela presença de quantidades menores de ferro e cobre,

junto com 0,5% de CaO como um aditivo de quebra. A pasta é bombeada para uma série de reatores tubulares em que o hidrogênio pré-aquecido é alimentado aproximadamente a  $140\text{kg/cm}^2$ . Cerca de 65% do açúcar é convertido em glicerol e componentes mais voláteis que glicerol (FATURAU, 1969).

## II.2. PRODUÇÃO DE ETANOL

Bebidas alcoólicas foram obtidas pelo homem desde eras remotas. Foi originalmente produzido por fermentação espontânea de açúcares e utilizado por povos antigos que conheciam seu efeito inebriante. Com o avanço da tecnologia, na segunda metade do século 19, o álcool tornou-se importante como combustível, solvente, antisséptico e como um composto intermediário da produção de vários compostos orgânicos. A demanda de álcool industrial aumentou consideravelmente durante a I Guerra Mundial e sua produção por via sintética a partir de etileno, subproduto do processamento do petróleo, tornou-se uma das principais fontes.

No Brasil, o álcool é considerado a principal opção para a política de utilização de fontes alternativas de energia desde que, em 1973, depois do conflito no Oriente Médio, os países produtores de petróleo decidiram aumentar o preço do produto. O aumento da produção de cana-de-açúcar, que é matéria-prima do álcool carburante, é fator importante na adoção desta política.

Desde que foi implantado o Proálcool, em 1975, o produtividade da cana cresceu de 60 toneladas por hectare para 80 a 85 T/ha. Estima-se que o processamento das 240 milhões de toneladas



de cana produzidas na safra 89/90 resulte em 13,4 bilhões de litros de álcool e 7 milhões de toneladas de açúcar. O que representa um aumento de 1,7 bilhão de litros de álcool (ALVAREZ, 1989). A Figura 1 mostra a evolução na produção de álcool de 1975 até 1989.

As matérias-primas usadas como fonte de açúcares para a fermentação são cana-de-açúcar e melação de cana e o seu processamento bem como de vinhaça são mostrados na Figura 2.

O caldo obtido pela moagem da cana-de-açúcar contém água entre 78 e 86%, sacarose entre 10 e 20%, açúcares redutores entre 0,1 e 0,2%, cinzas entre 0,3 e 0,5% e outros compostos nitrogenados entre 0,5 e 1,0%. O pH do caldo varia entre 5,2 e 6,8. O caldo obtido das moendas misturado com água de embebição está convenientemente diluído para sofrer fermentação alcoólica (ALMEIDA LIMA, 1975).

Denomina-se melação o resíduo açucarado da fabricação de açúcar. Quando na indústria açucareira é impossível conseguir uma maior cristalização das massas cozidas pelos procedimentos usuais, separam-se os cristais de açúcares e o líquido espesso que flue contém cerca de 50% de açúcar e constitui o melação (LLAMES, 1956). A composição média do melação de cana é de 20% de água; 8% de componentes inorgânicos; 62% de açúcares sendo 32 de sacarose, 14 de glucose e 16 de frutose; 10% de substâncias nitrogenadas, gomas, ácidos livres e combinados (KRETZSCHMAR, 1961). O melação deve ser diluído com água para 15 a 25°Brix, para ser fermentado. O preparo consiste principalmente na ajustagem de um teor de açúcares totais fermentescíveis e na possível adição de

# PRODUÇÃO DE ALCÓOL

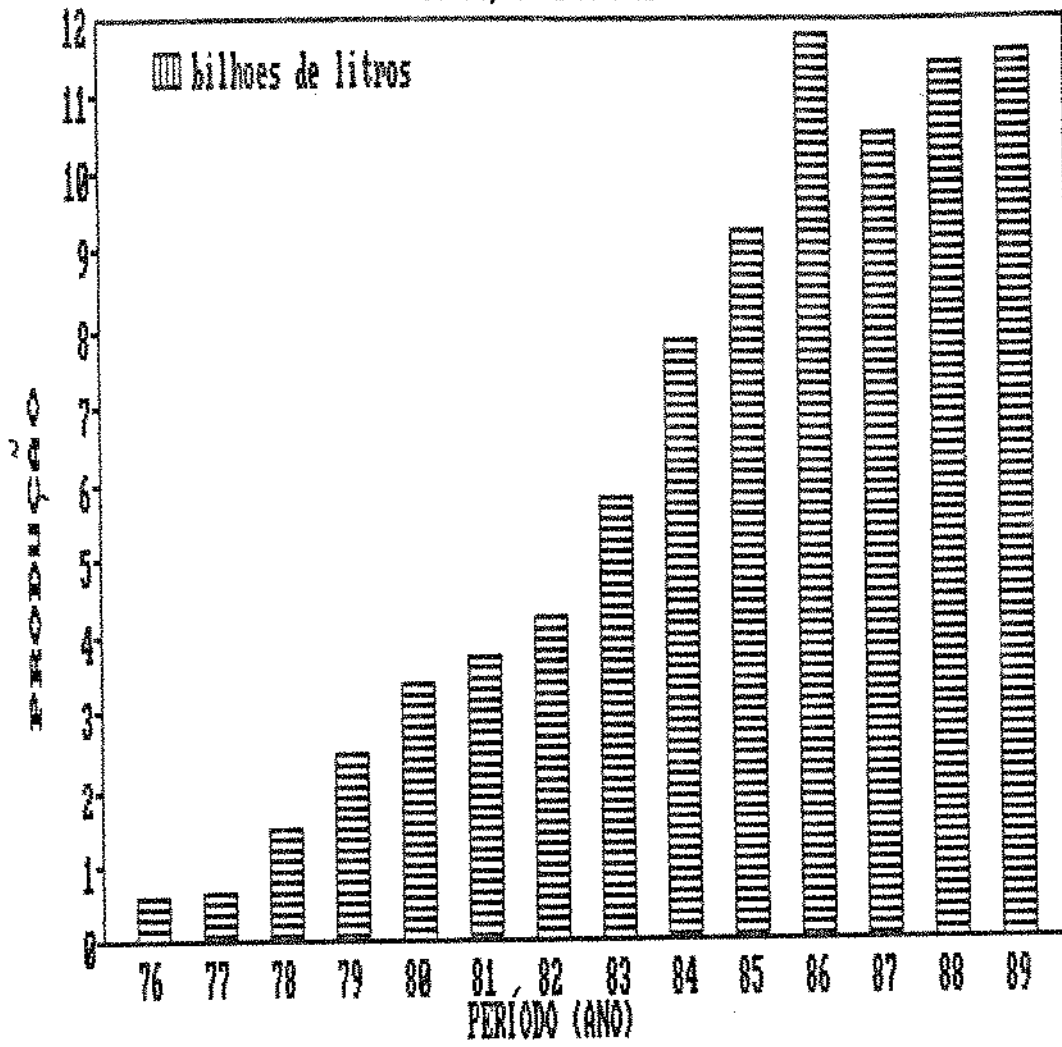


FIGURA 1. Evolução na produção de álcool  
Fonte: IAA

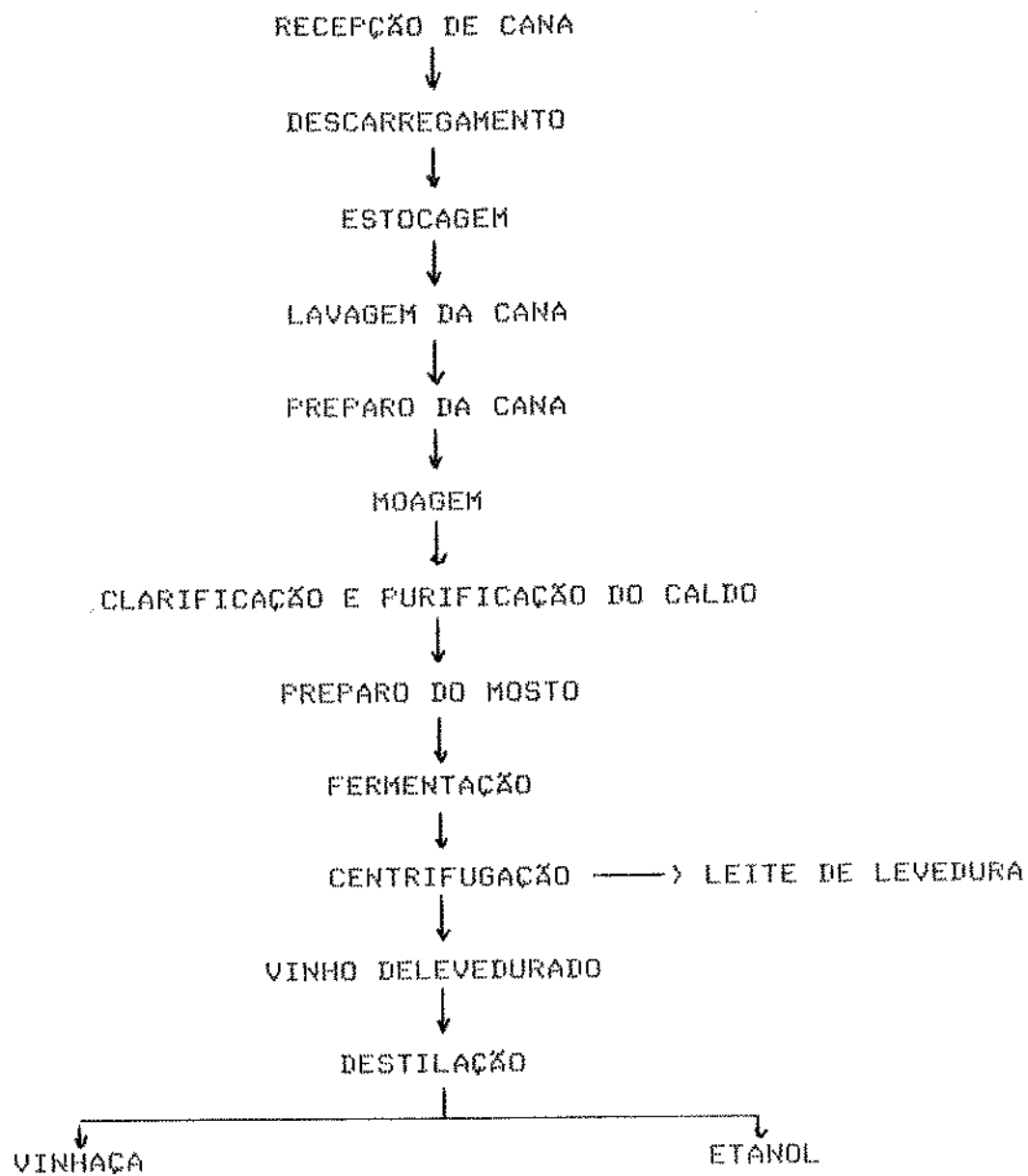


FIGURA 2. Fluxograma do processo de produção de álcool

sais nutrientes, quando necessário. (ALMEIDA LIMA, 1975). As espécies de leveduras mais usadas na produção industrial de álcool e aguardentes são Saccharomyces cerevisiae e Saccharomyces uvarum. Suas exigências nutricionais mais importantes são carbono, nitrogênio, fosfatos, sais de magnésio, potássio e cálcio. As leveduras são mesófilas. As temperaturas ótimas para produção industrial de etanol situam-se entre 26 e 35°C com média de 30°C. O pH ótimo de fermentação está entre 4,0 e 5,0. Usa-se ácido sulfúrico para corrigir o pH do meio (ALMEIDA LIMA, 1975).

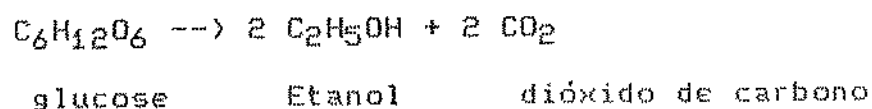
As usinas de açúcares com destilarias anexas de álcool, respondem pela maior parte da produção de álcool no Brasil. Deste modo, o álcool é produzido pela fermentação de mostos mistos, ou seja, uma mistura de caldo e melão de cana, originando assim o nome de vinhaca mista quando é obtida desta mistura. No caso de se processar exclusivamente cana que é o caso comum das destilarias autônomas de álcool e das destilarias de aguardente, tem-se a vinhaca de caldo de cana. A vinhaca de melão é originada do processamento de melão para fermentação; atualmente não se tem este procedimento devido à tecnologia adotada nas destilarias anexas, de modo a se preparar o mosto com a concentração de açúcar desejada através da mistura adequada de caldo de cana e melão.

### II.3. FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA

A produção teórica de álcool é usualmente considerada em relação a 95% do açúcar presente com base na transformação química de açúcar em álcool. Os 5% restantes do açúcar são para

produção de células de leveduras e para subprodutos de fermentação como glicerol, ácido succínico, etc. (HODGE e HILDEBRANT, 1954). Assim, foi criado o rendimento Pasteur.

A equação estequiométrica, que serve de base ao cálculo do rendimento fermentativo, prevê que para cada 100kg de açúcar redutor fermentado (expresso como glucose) deveriam ser produzidos 51,1kg de etanol e 48,9kg de CO<sub>2</sub>:



O trabalho feito originalmente por Pasteur em produtos de fermentação alcoólica serve como um guia prático para estruturar o máximo rendimento possível de se obter. Ele encontrou que a fermentação de açúcar invertido rendeu os seguintes produtos expressos como porcentagem de açúcar fermentado: Álcool etílico 48,4%; dióxido de carbono 46,6%; glicerol 3,3%; ácido succínico 0,6%.

Os 48,4% de álcool obtidos por Pasteur são muito próximos dos 95% esperados com base na transformação química de açúcar em álcool (HODGE e HILDEBRANDT, 1954).

Uma grande variedade de componentes além de etanol e dióxido de carbono são produzidos durante a fermentação alcoólica. Alguns destes produtos secundários, embora presentes em pequenas concentrações no meio de fermentação, são de grande impor-

tância para o aroma e sabor de produtos fermentados. Há, porém, produtos de reações secundárias muito mais importantes quantitativamente que estes componentes de aroma, os principais deles são o glicerol e o succinato.

FINGUERUT e col. (1985) estudaram a estequiometria da fermentação alcoólica a partir de caldo de cana. A produção de glicerol obtida pelos autores foi de 8,2kg por 100kg de etanol. Concluíram que a produção de glicerol, como consequência da fisiologia normal das leveduras, é a principal causa da redução no rendimento fermentativo. Johansson (1984) e Radler (1982) cit.p. FINGUERUT e col. (1985) encontraram que a produção do glicerol está na faixa de 6 a 12kg por 100kg de etanol para uma grande variedade de leveduras do gênero Saccharomyces e mostos a base de glucose e frutose (suco de uva) e sacarose (caldo de cana).

A síntese de subprodutos (glicerol, ácidos orgânicos, produtos voláteis e pesados) deve estar correlacionada com os níveis de diversas variáveis controláveis do processo: pH, teor alcoólico, teor de nitrogênio, fósforo e sulfitos, etc (FINGUERUT e col., 1986).

OURA (1977) em uma revisão sobre a formação de produtos secundários durante a fermentação alcoólica listou dados sobre os produtos formados durante a fermentação alcoólica, que são apresentados na Tabela 1. A formação de glicerol e succinato consome de 4 a 5% do substrato e conseqüentemente reduz o rendimento de etanol por uma quantia correspondente. Se nenhum glicerol ou succinato fossem produzidos, o rendimento de etanol em relação ao

açúcar aumentaria 2,7%. Este aumento é muito significativo em destilarias.

TABELA 1 - Produtos formados durante a fermentação de 100 g de glucose

Produtos	Pasteur (%)	Rahn (%)	Neish e Backwood		Oura
			pH 3,0 (%)	pH 6,6 (%)	
Etanol	48,4	48,4	43,8	43,8	-
CO <sub>2</sub>	46,6	46,5	44,1	43,5	-
Glicerol	3,3	3,1	3,1	5,3	5,1 *
Succinato	0,6	0,6	0,7	0,8	0,7 *
óleo Fusil	0,4	-	-	-	-
Acetato	-	0,1	0,2	1,4	0,1 *

\* por 100 g de etanol formado

Fonte: OURA (1977)

### II.3.1. Formação de Glicerol

A formação de glicerol parece ser não fisiológica e inteiramente inútil para a célula de levedura. A razão para sua formação deve estar conectada a outros processos celulares.

Desde as primeiras décadas deste século, dois mecanismos conhecidos como 2º e 3º forma de fermentação de Neuberg, es-

tabelecem que o glicerol é formado durante a fermentação do açúcar. Durante a sequência de reações a partir de glucose até etanol, há uma etapa de oxidação no início e uma redução no final da sequência que dá uma reação não oxidativa (Fig 3) (OURA,1977).

Se, porém, acetaldeído não é reduzido mas retirado de alguma forma, não haverá a etapa de redução e a fermentação alcoólica será limitada por deficiência de NAD, quando todo o NAD celular for eventualmente transformado em  $\text{NADH}_2$  (Fig 4). Há, porém, um mecanismo regulatório pelo qual seu efeito é superado: dihidroxiacetona fosfato pode ser reduzido a glicerol fosfato, que é depois transformado em glicerol (Fig 5). Por este mecanismo NAD será regenerado a partir de  $\text{NADH}_2$  e a reação pode prosseguir. Na 3ª forma de fermentação, sabe-se que acetato é formado a partir de acetaldeído por oxidação (Fig 6A). Assim, duas etapas de oxidação estão envolvidas em sua formação a partir de glucose e o balanço redox será obtido pela formação de duas unidades de glicerol (Fig 6B) (OURA,1977).

Parece que há uma correlação entre o balanço redox da célula e a formação de glicerol e que o caminho de emprego de  $\text{NADH}_2$  levando à formação de glicerol é provavelmente mais um mecanismo de segurança que um processo sistemático. A teoria que a formação de glicerol não tem conexão direta com o metabolismo fermentativo é baseada na observação que a produção de etanol durante a fermentação não acontece em paralelo com a formação de glicerol (OURA,1977).

Algumas hipóteses são formuladas para explicar a formação de glicerol e succinato durante a fermentação por leveduras:



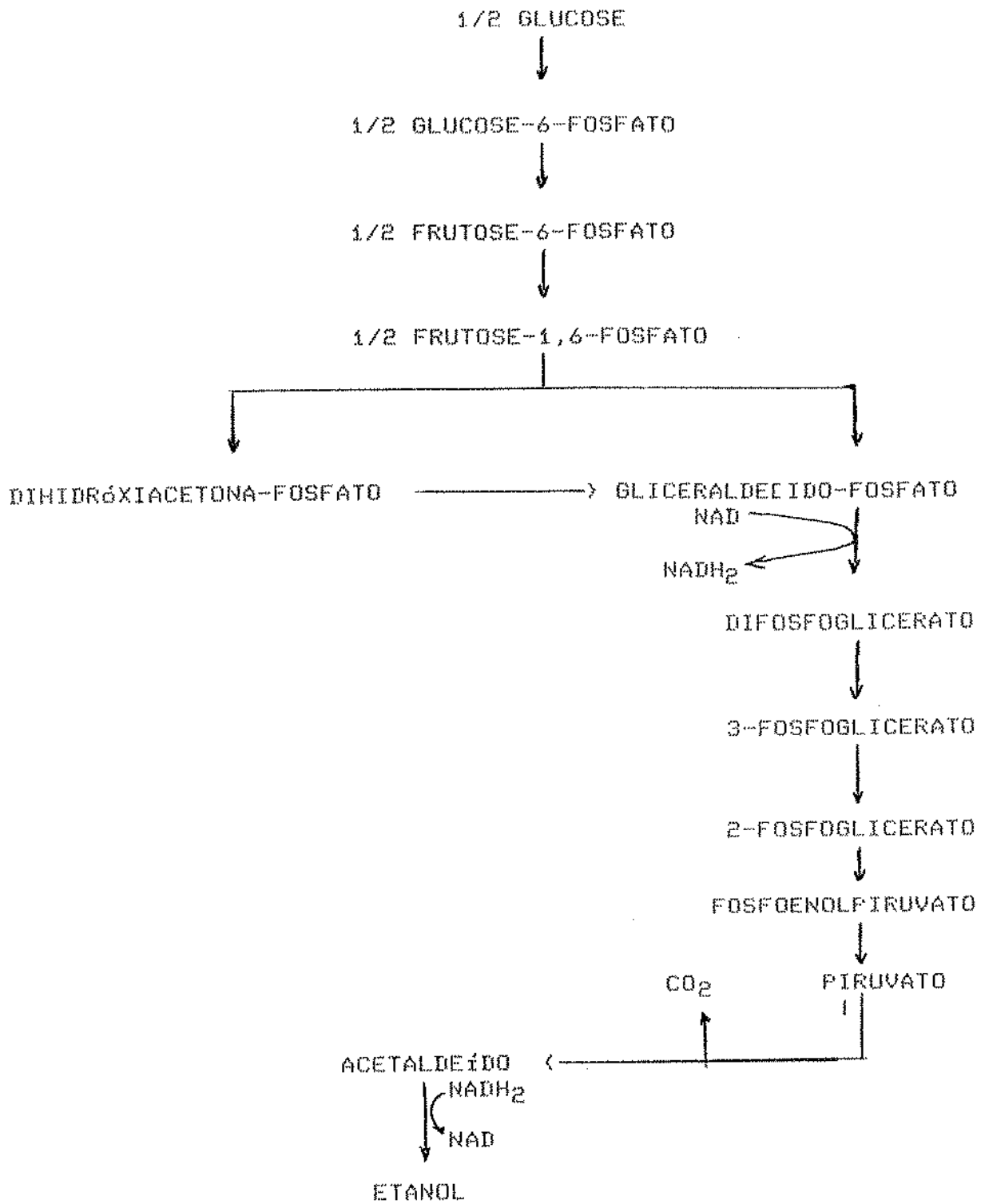


FIGURA 3 . O balanço redox durante a fermentação alcoólica

Fonte: DURA (1977)

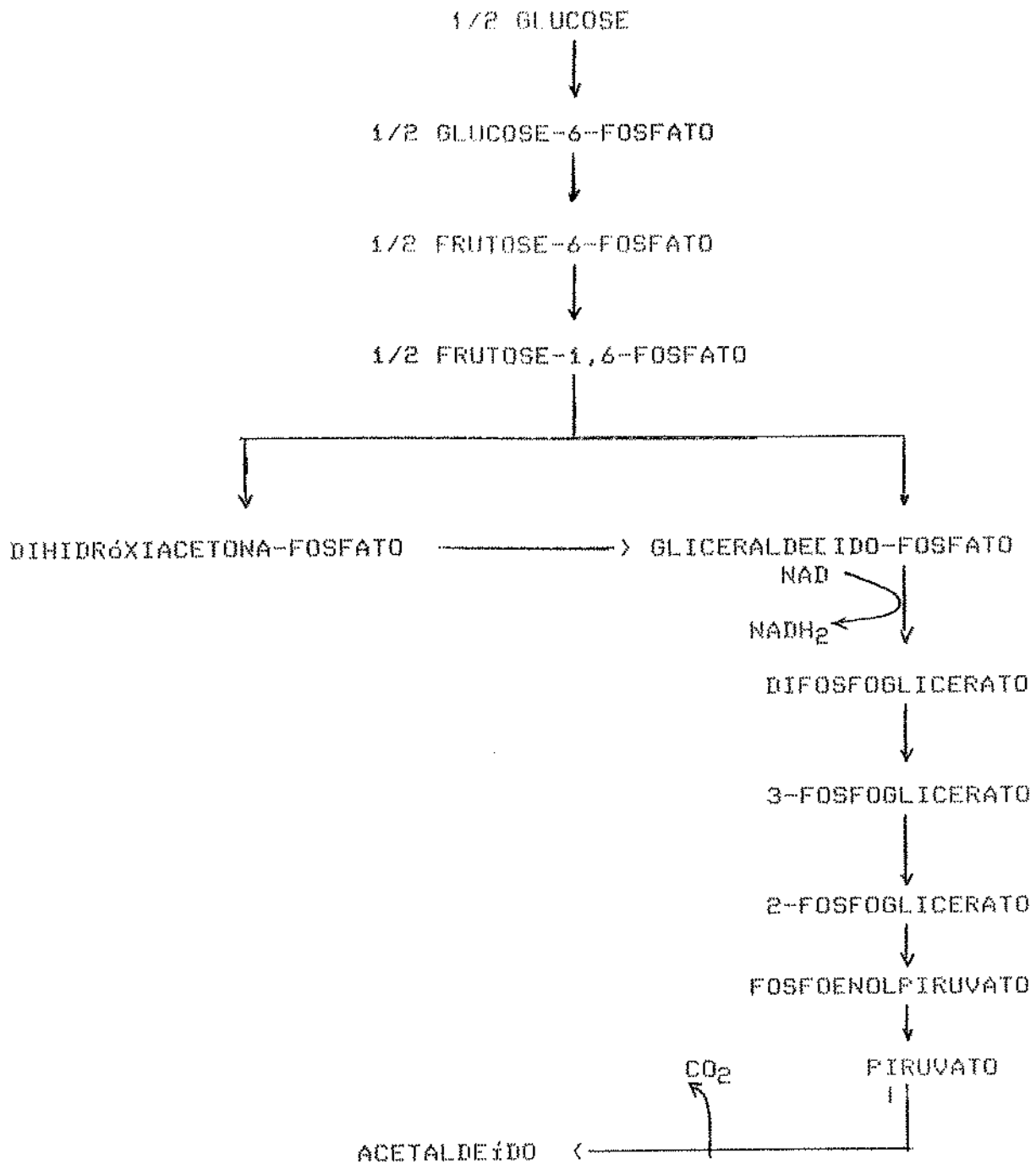


FIGURA 4 .Desbalanço redox na formação de acetaldeído

Fonte: OURA (1977)

GLUCOSE

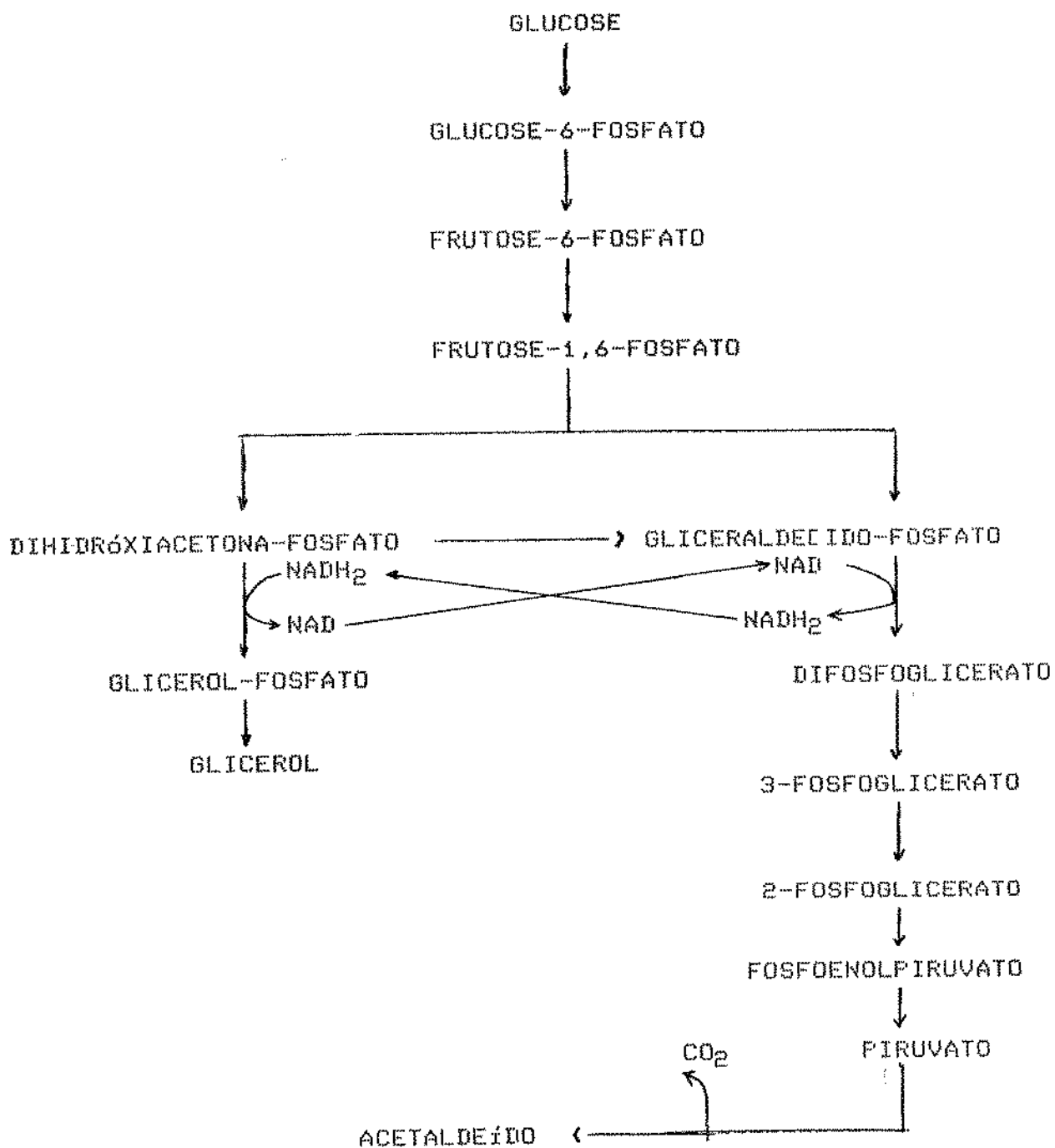


FIGURA 5 . Balanço redox durante a fermentação de glicerol (2ª forma da fermentação de Neuberg)

Fonte: OURA (1977)

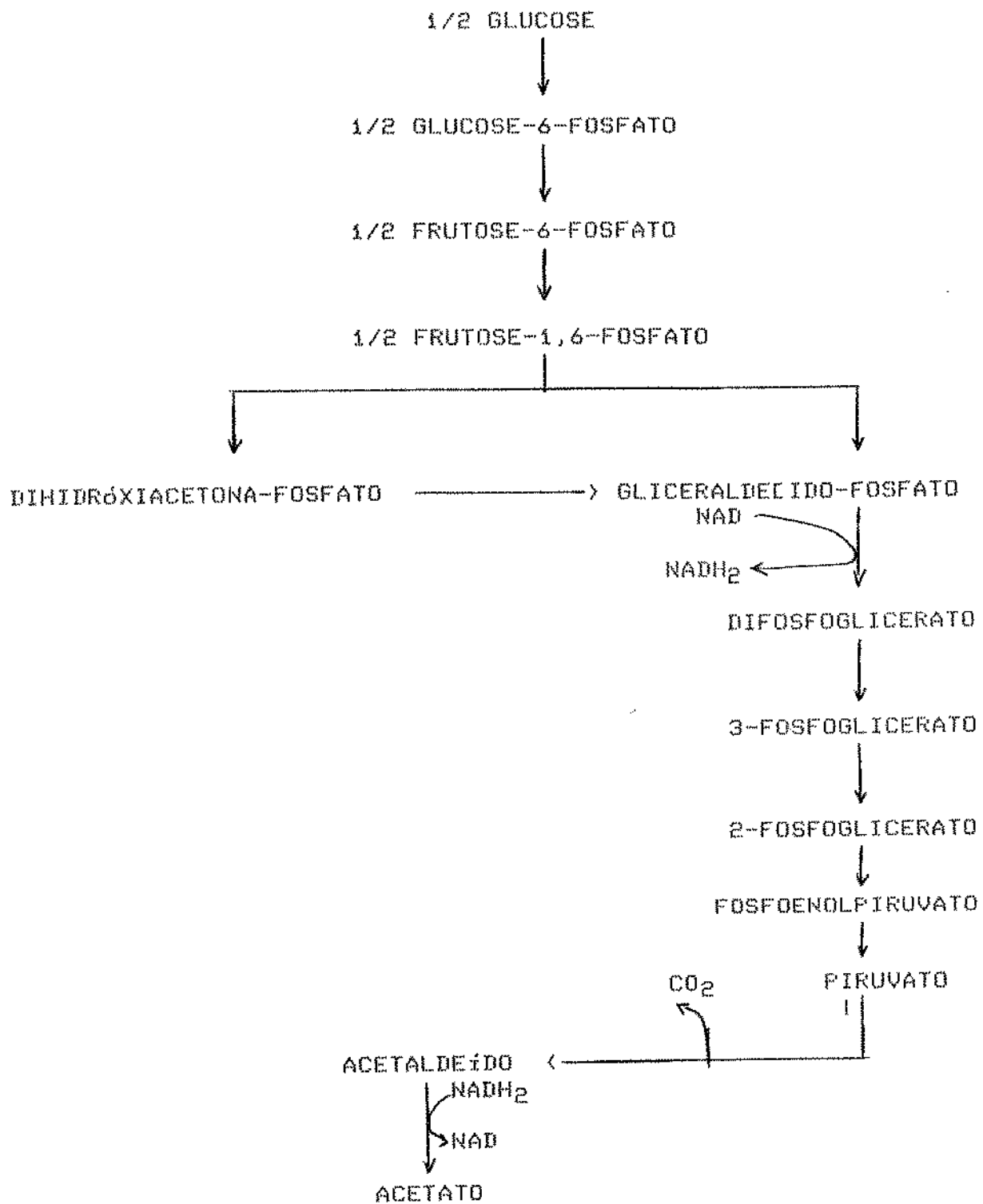


FIGURA 6A . Desbalanço redox na formação de acetato

Fonte: OURA (1977)

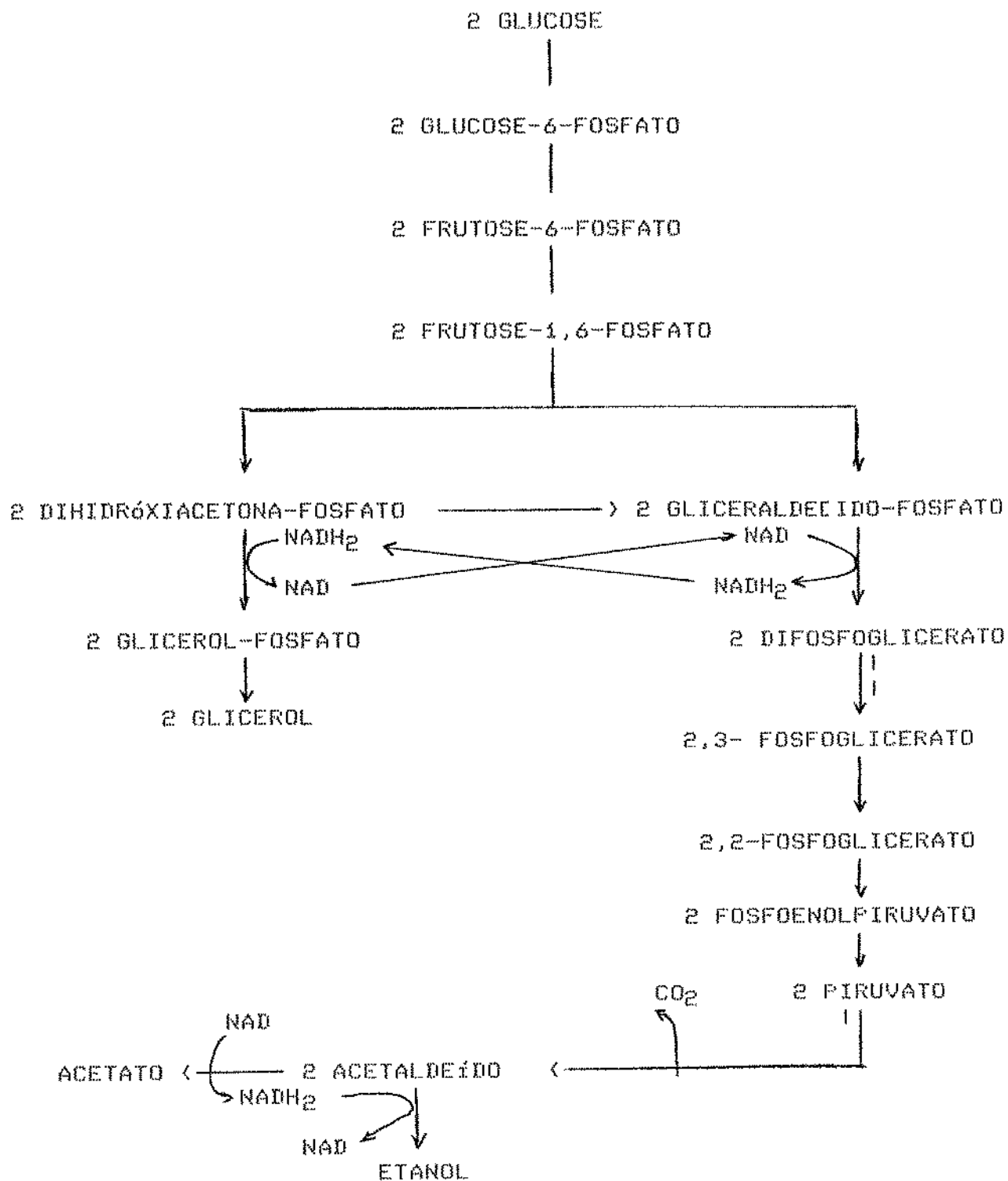


FIGURA 6B .Balanço redox durante fermentação alcalina

Fonte: DURA (1977)

A fermentação conduz a uma elevada carga energética que ativará a enzima piruvato carboxilase. Isto conduz à formação de succinato e um excesso de nucleotídeos respiratórios reduzidos. Este excesso de  $\text{NADH}_2$  é oxidado na formação de glicerol e desta forma o estado redox da célula é balanceado. O glicerol também será formado em conexão com a produção de alguns outros produtos secundários, porém a maior parte está conectada com a formação de succinato (OURA, 1977).

#### II.4. VINHAÇA

Estima-se que a produção anual de álcool é de 16 bilhões de litros (ÁLCOOL E AÇÚCAR, 1987), o que implica na produção simultânea e residual de cerca de 200 bilhões de litros de vinhaça por ano. A vinhaça, resíduo da destilação do álcool é rica em potássio e matéria orgânica (GENTIL, 1979).

Se toda vinhaça produzida fosse lançada em rios, lagos, e etc, equivaleria à poluição por matéria orgânica de uma população de cerca de 200 milhões de habitantes. Entretanto, na vinhaça, ao contrário do esgoto sanitário, não estão presentes bactérias patogênicas, vírus, metais pesados ou policlorados orgânicos. Desta forma, o processamento da vinhaça com o objetivo de se eliminar o seu efeito poluente torna-se mais atrativo, porque o conteúdo orgânico e mineral da vinhaça e ausência de substâncias tóxicas, tornam-a uma matéria-prima de valor comercial.

#### II.4.1. Características Gerais

A grande variação nas características físico-químicas da vinhaça ocorre em função de vários fatores: natureza e composição da matéria-prima; sistema utilizado no preparo do mosto; método de fermentação adotado; levedura utilizada; tipo de equipamento usado na destilação (MONACO e col., 1985).

A composição química das vinhaças de melação, de caldo e mista é apresentada na Tabela 2.

TABELA 2 - Composição Química da Vinhaça de Melação, de Caldo e Mista

Elementos	Melação *	Caldo **	Mista
	Kg/m <sup>3</sup>	Kg/m <sup>3</sup>	Kg/m <sup>3</sup>
Ferro (em Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,10 - 0,50	0,07	-
Cálcio (em CaO)	3,60 - 5,20	0,46	1,23
Magnésio (em MgO)	1,00 - 1,60	0,29	0,39
Fósforo (em P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0,20 - 0,40	0,20	0,11
Potássio (em K <sub>2</sub> O)	5,80 - 7,80	1,47	4,57
Sulfatos (em SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )	3,70 - 8,10	1,32	3,74

Fonte: \* : ROTENBERG e col. (1979)

\*\* : MONACO e col. (1985)

\*\*\* : GLORIA e col. (1973)

Em termos de poluição, MONTEIRO (1975), listou algumas características do resíduo de destilação (vinhaça) que são apresentadas na Tabela 3 :

TABELA 3 - Características da Vinhaça Mista

---

Parâmetros

---

pH		3,80 - 5,00
Sólidos totais	(g/l)	21,00 - 85,00
Sólidos dissolvidos	(g/l)	4,00 - 31,00
Sólidos totais em suspensão	(g/l)	3,00 - 13,00
Sólidos sedimentáveis	(ml/l)	15,00 - 30,00
Oxigênio dissolvido	(mg/l)	Zero
BOD5 (20°C)	(mg/l)	13.000 - 26.000
COD (dicromato)	(mg/l)	15.000 - 27.000

---

Fonte: MONTEIRO (1975)



## II.5. RECUPERAÇÃO DE GLICEROL A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS DILUÍDAS DE GLICEROL

A maioria dos trabalhos citados são muito antigos e não apresentam dados de rendimento de recuperação e de concentração final de glicerol. As citações abaixo contêm todas as informações contidas nos trabalhos consultados, porém são superficiais.

STEFFENS (1922) usou um ácido forte ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$  ou  $H_3PO_4$ ) para precipitar matéria orgânica de resíduos de fermentação. A água foi evaporada e o resíduo foi lavado com água ou álcool, para extrair glicerol que foi subsequentemente recuperado do solvente por destilação.

WILLKIE (1924) concentrou os resíduos de destilarias e obteve uma massa porosa que foi triturada. O glicerol foi destilado a partir dela com vapor superaquecido a  $200^{\circ}C$  enquanto a massa foi mantida sob vácuo a  $175 - 200^{\circ}C$ .

ALTEMBURG (1927) recuperou glicerol a partir de materiais viscosos por tratamento com  $CH_2O$  ou compostos que liberam  $CH_2O$ , aquecimento a alta temperatura com ou sem adição de um meio de condensação. O glicerol foi extraído do meio de condensação por lavagem.

DU FONT (1928) separou glicerol por destilação pulverizando os resíduos de fermentação em um meio gasoso a alta temperatura para vaporizar o glicerol rapidamente. Os recipientes empregados eram revestidos com cobre ou outro catalizador reativo.

GRIEISBACH e WEISS (1928) recuperaram glicerol a partir de soluções aquosas impuras diluídas por aquecimento da solução com compostos de zircônio. A mistura deveria ser alcalinizada, se ainda não o for. Um precipitado de glicerolato de zircônio foi obtido, a partir do qual o glicerol pode ser recuperado por cocção com ácidos diluídos ou por aquecimento com água sob pressão.

Para recuperar glicerol a partir de licor residual da destilação de mosto fermentado, primeiro efetuou-se a floculação de materiais em suspensão por neutralização com cal e adição de  $\text{FeSO}_4$  e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; o licor clarificado foi separado por decantação ou filtração; a seguir foi concentrado e os sais de K e Na que cristalizam foram removidos. O licor resultante pode ser mais purificado ou destilado sob pressão reduzida (S.I.N.A, 1938).

MARILLER (1938) concentrou vinhaça até um certo grau de fluidez e então extraiu glicerol por meio de álcool concentrado que flocula matéria orgânica e precipita sais. A massa foi filtrada e decantada.

À vinhaça concentrada até 15°Be, adicionou-se  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que transforma sais não cristalizáveis em sais cristalizáveis e coagula gomas. O líquido foi filtrado ou centrifugado para extrair gomas e colóides e então foi concentrado até a cristalização dos sais. Estes sais foram purificados e poderiam ser usados como fertilizantes. Adicionou-se cal ao líquido até a formação de sais de cálcio com ácidos livres, estes sais são separados e usados como fertilizantes. O líquido residual continha uma grande proporção de glicerol que poderia ser recuperado por destilação ou extração com um solvente (BAUDOT, 1938).

WERNER (1939) usou piridina para extrair glicerol de produtos de fermentação como vinhaça fermentada. O extrato poderia ser destilado e o glicerol recuperado foi diluído com água, aquecido e colocado em contato com carvão ativado para descoloração.

Glicerol foi extraído a partir de resíduos de fermentação por meio de piridina ou misturas contendo piridina preferencialmente em contra-corrente. O resíduo poderia ser seco até uma umidade de 30% depois de ser misturado com terra diatomácea,  $Al_2O_3$  ou serragem (Deutsche Goldund Silber - Scheideanstalt Vormals Roessler, 1939).

MNOOKIN (1940) desenvolveu um método para recuperar glicerol a partir de produtos de fermentação, tratando a solução com uma mistura de solventes imiscíveis em água para glicerol a temperatura ambiente.

A recuperação de glicerol a partir de soluções aquosas contendo pequenas quantidades de glicerol (10 - 15%) e grandes quantidades de impurezas, consistiu em tratar a solução com um solvente secundário seletivo para glicerol, que é praticamente imiscível em água, como butanol ou álcool amílico. A solução aquosa foi separada da solução secundária e o glicerol foi recuperado por destilação ou pelo uso de um solvente terciário aquoso cuja miscibilidade com o solvente secundário seja reduzida pela adição de um sal até saturação (National Maize Productus Limited, 1939). Um processo semelhante, patenteado pela mesma companhia, usando resíduos de fermentação concentrados tratou os mesmos com butanol. A solução aquosa esgotada resultante foi separada da so-

lução glicerol-butanol e o glicerol foi recuperado mais tarde.

WALMESLEY (1941) extraiu o glicerol contido em licor residual de fermentação com anilina a uma temperatura acima de 100°C. O glicerol dissolvido foi recuperado por tratamento com água fria.

O líquido residual da destilação alcoólica foi misturado a um solvente orgânico imiscível em água mas que formaria uma mistura azeotrópica com ela (por ex. álcool amílico). A água foi removida e o glicerol poderia ser extraído por meio da mesma ou por um solvente adicional (SZESZGYÁ e FINOMÍTÓ, 1939).

VILJOEN e col. (1939) extraíram glicerol de resíduos aquosos de fermentação com Butanol. Eles usaram um volume de butanol onze vezes maior que o do líquido aquoso. A partir do butanol, o glicerol foi extraído com uma salmoura.

BALCHELDIER e PETERSON (1944) recuperaram glicerol de resíduos de fermentação por adição de um solvente volátil para glicerol, que deveria ser parcialmente miscível em água e pouco solúvel nos sólidos presentes no resíduo. A soma do peso de solvente adicionado mais a água do resíduo deveria ser de 2 a 5 vezes o peso dos sólidos. A mistura se separou em duas camadas, a camada superior foi separada e o glicerol foi recuperado.

BRITAIN e col. (1944) adicionaram um solvente, como álcool butílico, secbutílico ou amílico, que poderia formar uma mistura azeotrópica com água, às soluções aquosas diluídas de glicerol. A água poderia ser removida por destilação deixando um extrato concentrado de glicerol e solvente.

BALCAR (1946), extraiu glicerol a partir de resíduos de fermentação com 2 a 4 volumes de acetona (70 - 90%) por volume de resíduo concentrado.

ZEUDER (1956) recuperou glicerol a partir de resíduos de fermentação contendo de 2 a 8% de glicerol usando uma solução alcoólica como meio dialisante, contendo álcool isopropílico, butanol ou uma mistura de etanol e álcool secbutílico. A membrana utilizada poderia ser de algum material hidrofílico apropriado insolúvel na solução alcoólica.

POLAK e WILKOSZ (1961) publicou um trabalho sobre a extração de glicerol a partir de soluções aquosas usando anilina. Eles concluíram que é possível isolar glicerol a partir de melancos fermentados usando anilina para extraí-lo.

ROTENBERG e col. (1979) estudaram a possibilidade de utilização do vinhoto de melão como matéria-prima para produtos orgânicos empregando-se resina de troca iônica. Eles utilizaram um sistema de três colunas cromatográficas: IR-200 na forma H<sup>+</sup> (retenção de cátions), IRA-XE-279 na forma Cl<sup>-</sup> (retenção de matérias coloridas) e IRA-900 na forma OH<sup>-</sup> (retenção de ânions). Com este sistema, foram separadas as seguintes frações: fração catiônica - FC; fração neutra - FN; fração aniônica: FA-1 e FA-10. A presença de glicerina na fração neutra (FN) foi identificada por cromatografia de camada fina, comparando-se com um padrão. Na fração catiônica (FC) foram identificados os elementos Mg, Si, Ca, Fe, Al e Na, e traços de Cr, Mn, K e Zn. Nas frações aniônicas: FA-10 foi identificado tanino (112 mg por 100 ml de vinhoto) e FA-1 identificou-se ácidos orgânicos láctico e succínico. Eles

concluíram que tecnicamente é viável a utilização de resinas de troca iônica no tratamento do vinhoto e a consequente separação dos produtos orgânicos de alto valor industrial, tais como: glicerina e ácidos orgânicos.

BARRETO (1980) desenvolveu um processo para utilização industrial dos resíduos da produção de etanol por fermentação. Os sais minerais presentes nestes resíduos foram precipitados por adição de etanol enquanto que glicerol e outros compostos orgânicos solúveis em etanol estavam presentes no sobrenadante. O precipitado poderia ser utilizado como fertilizante. Do sobrenadante, glicerol e etanol poderiam ser separados e purificados.

BASU e BHOWMICK (1986) concentraram soluções aquosas de glicerol por osmose reversa a 50 Kg/cm<sup>2</sup>, usando membranas de acetato de celulose até uma concentração máxima de glicerol de 10%. Um segundo estágio de operação a baixa pressão foi sugerido devido à concentração de glicerol no permeado (maior que 1%).

KAMPEN (1987) desenvolveu um processo para recuperar glicerol e ácido succínico a partir de resíduos de fermentação alcoólica. O resíduo clarificado foi fracionado por cromatografia de exclusão iônica e cromatografia de troca iônica. O mosto preparado com milho integral triturado foi fermentado com leveduras livres ou imobilizadas a 3 g/l (pH 4,6) para se obter glicerol (3,38-4,09 g por 100 g de açúcar redutor) e ácido succínico (0,67-0,87 g por 100 g de açúcar redutor), sem reduzir a produção de etanol significativamente.

## II.4. METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE GLICEROL

ZAHARANS e col. (1983) desenvolveram um método simples, acurado e sensível para determinação de glicerol e de glicerol-1-fosfato. O método baseia-se na oxidação de glicerol e glicerol-1-fosfato por periodato, conversão do excesso de periodato em triiodato e titulação do triiodato com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  usando amido como indicador.

MORAWSKI e col. (1983) estudaram o uso de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para monitorar o processo de fermentação alcoólica. Eles acompanharam o processo de produção de etanol a partir de uma pasta de milho contendo grande quantidade de oligossacarídeos e maltose, que foram hidrolisados a glicose. Amostras da mistura hidrolisada a diferentes estágios de fermentação mostraram o decréscimo dos teores de açúcares e o aumento dos teores de glicerol e etanol. Os pesquisadores utilizaram coluna Sugar Pak<sup>tm</sup>, detector IR-X32, temperatura 70°C e 10  $\mu$ l de injeção.

FINGUERUT e col. (1985) em um estudo sobre a estequiometria da fermentação alcoólica, analisaram os componentes do mosto inclusive glicerol por cromatografia líquida de alta eficiência.

WALTER e KOHLER (1985) estudaram um método enzimático para determinação de glicerol em suco de uva, vinhos e balas de goma. O método envolveu gliceroquinase, piruvato quinase e lactato desidrogenase com substratos apropriados e a formação de NAD foi medida espectrometricamente.

FRAYNE (1986) analisou os principais componentes orgânicos em mostos de uva e em vinhos usando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Ácidos cítrico, succínico, láctico e acético; glucose, frutose; glicerol e etanol foram detectados por índice de refração (RI) e ácidos tartárico e málico foram detectados por ultra violeta (UV). Os resultados mostraram que os ácidos tartárico, cítrico, málico, láctico, succínico e acético, glucose, frutose, glicerol e etanol em mosto de uva e vinhos poderiam ser separados efetivamente por HPLC sem preparo da amostra. Isto envolveria o uso de um sistema de coluna dupla de troca catiônica com detecção por absorção UV e RI. Os componentes foram separados e quantificados por este método em menos de 40 minutos.

O procedimento para determinação de glicerol por cromatografia gasosa emprega dietilenoglicol como padrão interno. A fase estacionária é Cromosorb 101 e a fase móvel é nitrogênio; os gases auxiliares são hidrogênio e ar (MÉTODO NGDH22-1987).

BLANCO GOMIS e col. (1988) estudaram a aplicação de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) na separação e determinação de açúcares, sorbitol, glicerol e etanol em sucos de maçã e de sidra. O sistema HPLC consistiu de uma coluna de resina de troca catiônica na forma cálcio, um sistema de solventes, de uma solução aquosa com cálcio e EDTA e um detector de índice de refração. Eles concluíram que este procedimento é um bom método para monitorar açúcares, poliálcoois e etanol no decorrer do processo de fermentação de suco de maçã.



## II.7. ZIRCÔNIO

(FIERMAN, 1962)

O zircônio (Zr) tem peso atômico de 91,22; número atômico 40; ponto de fusão de 1852°C e ponto de ebulição de 3578°C.

O nome Zircão provavelmente originou-se da palavra árabe Zargun, que descreve a cor da pedra preciosa agora chamada de Zircão, Jargão ou Jacinto. Este mineral ou suas variações, é mencionado em passagens bíblicas. O mineral não era conhecido por conter um novo elemento até que Klaproth, em 1789, analisou um jargão vindo do Ceilão e encontrou uma nova terra, que Werner chamou Zircão e Klaproth chamou Zircônia.

O metal impuro foi primeiramente isolado por Berzelius, em 1824, por aquecimento de uma mistura de potássio e fluoreto de potássio e zircônio em um pequeno tubo de ferro. A primeira vez que se preparou zircônio puro foi em 1914. O zircônio é encontrado em abundância em estrelas tipo S e foi identificado no sol e em meteoritos. Zircão, o minério principal, é encontrado na Flórida, Carolina do Sul, Austrália e Brasil. O zircônio também ocorre em outras trinta espécies minerais já reconhecidas.

O zircônio é produzido comercialmente por redução do cloreto com magnésio (processo Kroll) e por outros métodos. é um metal brilhante branco acinzentado. Quando finamente dividido, o metal sólido é muito mais difícil de se inflamar. A toxicidade inerente de compostos de zircônio é baixa. Háfnio é invariavelmente encontrado em minérios de zircônio e a separação é difícil. Zircônio grau comercial contém de 1 - 3% de háfnio.

Zircônio tem uma seção transversal de baixa absorção para neutrons e é por isso usado em aplicações de energia nuclear, tais como isolamento de elementos combustíveis. O zircônio usado em reatores deve ser livre de háfnio. "Zircaloy" é uma liga importante, desenvolvida especificamente para aplicações nucleares.

O zircônio é excepcionalmente resistente à corrosão por ácidos e álcalis, por água do mar e por outros agentes. É usado extensivamente pela indústria química onde agentes corrosivos são empregados.

Zircônio é usado como um absorvedor metálico para tubos de vácuo, como um agente ligante em aço, em fabricação de instrumentos cirúrgicos, em lâmpadas de "flash", iniciante de explosão, fiandeiras de rayon, etc.

Com colômbio, zircônio é supercondutor a baixas temperaturas e é usado para fazer magnetos supercondutores, que sugerem expectativa de geração direta em grande escala de energia elétrica. Ligas de zircônio com zinco tornam-se magnéticas a temperaturas abaixo de 35K.

Óxido de zircônio tem um alto índice de refração e é usado como um material para jóias. O óxido impuro, zircônia, é usado em cadinhos de laboratório que resistirão a choques térmicos, em revestimentos de fornalhas de metalúrgicas e em indústrias de vidro e de cerâmica como um material refratário.

Zircônio e seus sais geralmente têm pouca toxicidade sistêmica ( THE MERCK INDEX, 1983).

## III . MATERIAL E MÉTODOS

### III.1. MATÉRIA-PRIMA

#### III.1.1. VINHAÇA

III.1.1.1. Vinhaça mista da produção de álcool carburante

A vinhaça usada foi cedida pela Usina Estér - Cosmópolis - SP em junho de 1989, retirada diretamente da saída do destilador e armazenada em frascos plásticos em freezer. Para o desenvolvimento dos experimentos, a vinhaça foi filtrada a vácuo com a ajuda de terra diatomácea.

III.1.1.2. Vinhaça de caldo de cana da produção de aguardente

Aproximadamente 20 litros do produto foram cedidos pelo Alambique Ravagnane - Sumaré - SP em novembro de 1989, obtidos, armazenados e tratados do mesmo modo que em III.1.1.1.

III.1.1.3. Vinhaça mista pré-concentrada

A vinhaça obtida em III.1.1.1. foi pré-concentrada sob vácuo em Rotavapor a 70°C até 10°Brix. Esta concentração visou a simulação de uma nova tecnologia de produção de álcool com redu-

ção do volume de vinhaça através do aquecimento indireto das colunas de destilação.

Existem dois sistemas de aquecimento indireto das colunas: o de película descendente e circulação forçada e o por convecção natural.

### III.1.2. LIXÍVIA FRACA DE SABOARIA

Procedente da Gessy Lever - Valinhos - SP cedida em agosto de 1989. Foi acondicionada em vidros e armazenada em geladeira.

### III.1.3. ZIRCÔNIO

O hidróxido de zircônio úmido utilizado nos experimentos foi cedido pela Minebra - Barueri - SP em junho de 1989 e armazenado em frascos plásticos a temperatura ambiente.

## III.2. MÉTODOS

### III.2.1. CARACTERIZAÇÃO DAS VINHAÇAS

#### III.2.1.1. Determinação de pH

O pH foi medido em potenciômetro digital da MICRONAL, modelo B 374, sendo que a calibração foi feita com tampões de pH

7,0 e 4,0 , de acordo com a temperatura dos padrões e amostras.

#### III.2.1.2. Determinação de Sólidos Solúveis ( Brix )

O teor de sólidos solúveis foi lido em refratômetro ABBE, modelo 10471, digital com correção de temperatura.

#### III.2.1.3. Determinação de Acidez Total

Foi utilizado o método recomendado pela AOAC 1984,nº 11.042. A titulação foi feita com 10 ml de amostra.

Os resultados foram expressos em mls de NaOH 1N por 100 ml de amostra.

#### III.2.1.5. Determinação de Glicerol

Para determinação de glicerol foi utilizado um método colorimétrico baseado na oxidação seletiva do glicerol até formaldeído e este é dosado através da formação de um complexo de cor amarela com 2,4 - pentadiona. Os resultados têm ótima correlação com os obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência. Este método foi desenvolvido para mosto fermentado pela Copersucar e está em fase de publicação no Manual de controle operacional da fermentação alcoólica:novos métodos analíticos.

a) Reagentes

Kit para determinação de triglicerídeos da Biobrás

Água tamponada : dissolver 34 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  em 500 ml de água destilada ,ajustar o pH para 7.2 com NaOH 1N. Completar o volume para 1 litro.

NaOH 6N

b) Sensibilidade do Método

20 a 140 mg de glicerol por litro

c) Procedimento

Neutralizar a amostra até pH 7.0 com NaOH 6N, anotando o volume gasto para neutralização.

Tomar uma alíquota de 1 ml desta amostra neutralizada e transferir para um balão volumétrico de 50 ml. Completar o volume com água tamponada .

Em seguida, pipetar 0.1 ml da amostra diluída em tubo de ensaio 120 x 15 mm e 0.25 ml do oxidante (kit) , agitando com um leve movimento circular. Colocar em banho - maria a 56°C por 30 s. Retirar e acrescentar 2.5 ml de reagente de cor (kit) e agitar em movimentos circulares. Retornar ao banho e deixar por 5 min a 56°C. Após 5 min , retirar e resfriar em banho de gelo.

Ler a absorbância em cubeta de 1 cm no espectrofotômetro a 410 nm.

O espectrofotômetro deve ser calibrado com um teste em branco preparado nas mesmas condições , porém usando água tampoadada em lugar da amostra diluída.

#### d) Curva Padrão

Preparar uma solução estoque de 1000 mg de glicerol por 100 ml e a partir dela preparar uma solução trabalho usando 10 ml da solução estoque em 100 ml ( 100 mg de glicerol em 100 ml).

Da solução trabalho, transferir para 7 balões volumétricos de 50 ml as seguintes alíquotas : 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 ml e completar o volume. Os balões conterão respectivamente 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 14 mg de glicerol por 100 ml.

Para 7 tubos de ensaio, transferir 0.1 ml de cada balão e em um 8º tubo colocar 0,1 ml de água (branco). Acrescentar a cada tubo 0.25 ml do oxidante (kit) . Levar ao banho por 30 s a 56°C. Retirar e acrescentar 2.5 ml de reagente de cor (kit). Retornar ao banho por 5 min. Resfriar e ler a absorbância a 410 nm.

Construir a curva padrão concentração vs absorbância.

### III.2.2. CARACTERIZAÇÃO DA LIXÍVIA FRACA DE SABOARIA

#### III.2.2.1. Determinação de pH

O pH da água de lixívia foi determinado como descrito em III.2.1.1.

#### III.2.2.2. Determinação de Glicerol

A concentração de glicerol na água de lixívia foi determinada por método colorimétrico conforme descrito em III.2.1.5, tomando uma alíquota de 1 ml da água de lixívia,

transferindo para um balão volumétrico de 200 ml e completando o volume com água tamponada.

### III.2.3. UMIDADE DO PRECIPITADO FORMADO

Foi determinada por secagem em estufa a vácuo a 70°C até peso constante.

### III.2.4. CARACTERIZAÇÃO DO HIDRÓXIDO DE ZIRCÔNIO ÚMIDO

III.2.4.1. Teor de Umidade do Hidróxido de Zircônio úmido

O teor de umidade do hidróxido de zircônio úmido foi determinado por secagem em estufa a 100°C até peso constante.

#### III.2.4.2. Determinação de Zircônio

A concentração de zircônio foi determinada pelo método colorimétrico descrito por GREEN (1948) para argila e adaptado para vinhaças e água de lixívia tratadas com zircônio.

#### a) Reagentes

Solução de alizarina sulfonato de sódio (vermelho de alizarina) a 0.05%

Ácido Clorídrico 1:50

#### b) Sensibilidade do Método

0.5 a 3.5 mg de zircônio por litro



### c) Procedimento

Transferir 1 ml da amostra para um balão volumétrico de 25 ou 50 ml conforme o conteúdo de zircônio da amostra. Adicionar 0.1 ml de HCl 1:50, para manter o pH ao redor de 3.0. Acrescentar 2.0 ml de vermelho de alizarina 0.05% e completar o volume com água destilada.

O desenvolvimento de cor se completa em 1 hora e se mantém estável por 4 horas.

Ler a absorbância em espectrofotômetro a 520 nm.

O espectrofotômetro deve ser calibrado com um teste em branco preparado nas mesmas condições, porém usando em lugar da amostra água destilada.

### d) Curva Padrão

Preparar uma solução estoque de 1000 mg de zircônio por 100 ml a partir de oxicloreto de zircônio P.A. Usando esta solução estoque, preparar uma solução trabalho que contenha 50 mg de zircônio por 100 ml.

Da solução trabalho, transferir para 7 balões volumétricos de 100 ml as seguintes alíquotas: 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 ml; adicionar 4 ml de vermelho de alizarina 0.05% e completar o volume com água destilada. Os balões conterão respectivamente: 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 e 3.5 mg de zircônio por 100 ml.

Ler a absorbância a 520 nm.

Construir a curva padrão concentração vs absorbância.

### III.2.4.3. Pureza do Hidróxido de Zircônio Úmido

A pureza do hidróxido de zircônio úmido foi determinada através da análise de soluções do composto em ácido clorídrico, quanto ao teor de zircônio, conforme método descrito em III.2.4.2.

### III.2.5. AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS PARA PRECIPITAÇÃO DE GLICEROL ATRAVÉS DA COMPLEXAÇÃO COM ZIRCÔNIO EM VINHAÇAS

#### III.2.5.1. Adição de Zircônio

Nesta primeira etapa do processo, foi estudada a adição de três compostos de zircônio, com o objetivo de se determinar a concentração ótima de zircônio e o melhor dos três compostos estudados visando a obtenção de uma maior concentração de glicerol no precipitado.

O hidróxido de zircônio utilizado nos experimentos é pouco solúvel em água. Como era de interesse estudar o comportamento de diferentes compostos de zircônio, o fornecedor do hidróxido (Minebra) sugeriu a adição de HCl ao mesmo com formação de cloreto de zircônio ou de  $\text{HNO}_3$  formando nitrato de zircônio. A adição de ácidos melhora a solubilidade do hidróxido.

Os ensaios foram realizados a 0,8; 1,0; 1,2; 1,6 e 2,0g de zircônio por 100 ml de vinhaça mista da produção de álcool com cloreto, nitrato e hidróxido. Para vinhaça da produção de aguardente, usou-se 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6 e 2,0g de zircônio por 100 ml de vinhaça com os três compostos de zircônio. Para vinhaça

pré-concentrada, as concentrações de zircônio (na forma de hidróxido) testadas foram 1.0; 2.0; 3.0; 4.0; 5.0 e 6.0 g por 100 ml. Foram escolhidas estas concentrações de zircônio, porque não houve concentração de glicerol no precipitado quando empregou-se concentrações de zircônio menores que as citadas acima. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Foi também estudada a possibilidade de se utilizar vinhaça na temperatura de saída do destilador ( 80°C ) quando da adição de zircônio, o que melhora a solubilidade dos compostos de zircônio.

#### III.2.5.2. Precipitação do Complexo Glicerol - Zircônio

A formação e precipitação do complexo glicerol-zircônio depende do pH do meio. Os experimentos foram realizados a uma concentração fixa de 0.8 g de zircônio por 100 ml de vinhaça, mista da produção de álcool e 1.2 g de zircônio por 100 ml de vinhaça da produção de aguardente.

Nestes experimentos foi utilizado zircônio na forma de cloreto, nitrato e hidróxido. O pH de precipitação do complexo variou de 3,0 a 11,0 , usando NaOH a 50% para acertar o pH.

A seguir, as amostras foram centrifugadas a 3400 G por 30 min em Centrífuga FANEN modelo 204-N. O sobrenadante foi separado e analisado para determinação de glicerol e de zircônio; o precipitado foi pesado. Os experimentos foram feitos em triplicata.

### III.2.5.3. Separação do Precipitado

As amostras adicionadas do composto de zircônio e levadas ao pH ótimo de precipitação do complexo conforme resultados obtidos nos experimentos descritos em III.2.4.2., foram submetidas a dois processos para separação do precipitado: centrifugação e decantação natural.

#### III.2.5.3.1. Centrifugação

As amostras preparadas conforme descrito em III.2.4.1. e no pH ótimo de precipitação do complexo foram centrifugadas a 3400 G por 30 min em centrífuga FANEN modelo 204-N.

O precipitado obtido foi pesado para se calcular a porcentagem de precipitado e o sobrenadante foi coletado e analisado para determinação de glicerol e de zircônio. Os experimentos foram realizados em triplicata.

#### III.2.5.3.2. Decantação Natural

Nestes experimentos foram avaliadas duas variáveis: o tempo de decantação e a concentração de zircônio. As concentrações testadas foram 0.8; 1.0; 1.2; 1.6; 2.0 e 3.2 g de zircônio por 100 ml de vinhaça mista da produção de álcool carburante e 1.2; 1.4; 1.6 e 2.0 g de zircônio por 100 ml de vinhaça da produção de aguardente. Foi utilizado zircônio na forma de cloreto, nitrato e hidróxido. Para vinhaça pré-concentrada, as concentra-

ções de zircônio (na forma de hidróxido) testadas foram 1.0; 2.0; 3.0; 4.0; 5.0 e 6.0 g por 100 ml. Em testes preliminares a uma concentração fixa de zircônio, o tempo de decantação variou de 30 a 240 min, observou-se que a faixa ótima estava entre 1 e 4 horas. As amostras tratadas com zircônio e no pH ótimo de precipitação do complexo foram homogeneizadas, colocadas em provetas e deixadas em repouso. As medidas dos teores de precipitado e a retirada de amostras de sobrenadante para análise de glicerol e zircônio foram feitas a cada hora até 4 horas. Os experimentos foram realizados em triplicata.

#### III.2.4.4. Solubilização do Precipitado

Os precipitados recuperados foram solubilizados por abaixamento de pH pelo uso de  $H_2SO_4$  25% com aquecimento.

### III.2.6. AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS PARA PRECIPITAÇÃO DE GLICEROL ATRAVÉS DA COMPLEXAÇÃO COM ZIRCÔNIO EM LIXÍVIAS FRACAS

#### III.2.6.1. Adição de Zircônio

Os ensaios foram realizados a 1.0; 2.0; 3.0; 4.0; 5.0 e 6.0 g de zircônio por 100 ml de com cloreto, nitrato e hidróxido. As amostras foram aquecidas a  $80^{\circ}C$  quando da adição de zircônio.

### III.2.6.2. Precipitação do Complexo Glicerol-Zircônio

Os experimentos foram realizados a uma concentração fixa de 2.0 g de zircônio por 100 ml de lixívia com cloreto, nitrato e hidróxido. O pH de precipitação do complexo variou de 3.0 a 11.0, usando NaOH a 50% para acertar o pH. A seguir, as amostras foram centrifugadas como descrito em III.2.5.2.

### III.2.6.3. Separação do Precipitado

As amostras preparadas conforme descrito em III.2.6.1. e levadas ao pH ótimo de precipitação do complexo conforme resultados obtidos em III.2.6.2. foram submetidas a dois processos para separação do precipitado: centrifugação e decantação natural.

#### III.2.6.3.1. Centrifugação

Como descrito em III.2.5.3.1. para amostras preparadas como em III.2.6.1.

#### III.2.6.3.2. Decantação Natural

Como descrito em III.2.5.3.2. para amostras preparadas como em III.2.6.1.

### III.2.6.4. Solubilização do Precipitado

Como descrito em III.2.5.4.

### III.2.7. CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

**Fator de concentração (f):** é definido como a relação entre a concentração de glicerol no precipitado e a concentração original de glicerol no efluente (vinhaça ou lixívia)

$$f = \frac{\text{conc. glicerol no precipitado}}{\text{conc. original de glicerol no efluente}}$$

O fator de concentração indica o número de vezes que o glicerol foi concentrado no precipitado. Foi definido para dar uniformidade aos resultados, já que a concentração original de glicerol nos efluentes é variável.

**Porcentagem de glicerol recuperado:** é definida como a quantidade de glicerol presente no precipitado em relação a 100 g de glicerol contidos no efluente.

$$\text{Glicerol recuperado(\%)} = \frac{\text{conc. glicerol no precipitado}}{\text{conc. original de glicerol}} \times \% \text{ precipitado}$$

ou

$$\text{Glicerol recuperado(\%)} = f \times \% \text{ precipitado}$$

A porcentagem de glicerol recuperado indica o rendimento de recuperação. é um critério de avaliação secundário, pois as matérias-primas utilizadas (efluentes) são de custo desprezível. Além disso, o objetivo principal do trabalho é concentrar o glicerol no precipitado, o que é medido pelo fator de concentração.

Concentração de zircônio no sobrenadante: mede a perda de zircônio no sobrenadante. é um critério de avaliação importante pois a zircônio apresenta um custo razoável.

### III.2.8. AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA

#### III.2.8.1. Análise de variância

Calculada segundo O' MAHONY (1985) p.143-145. Obtendo-se  $F$ , este foi comparado com um valor apropriado encontrado na Tabela G11 p. 426.

#### III.2.8.2. Teste de Tukey

O teste de Tukey foi realizado de acordo com O' MAHONY (1985) p.157. Os valores obtidos foram comparados com os da Tabela G12 p. 431.

#### III.2.8.3. Teste "t" de student

O teste foi realizado como descrito por O' MAHONY (1985) p.293-294. Os valores obtidos foram comparados com os da Tabela G8 p. 416.



## IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO

### VI.1. Caracterização das vinhas

A Tabela 4 mostra as características médias das vinhas filtradas mista de álcool, mista pré-concentrada e de caldo da produção de aguardente.

TABELA 4 - Características Médias das Vinhas  
Utilizadas nos Estudos

CARACTERÍSTICA	Mista		
	Mista	pré-concentrada	Caldo
pH	4.1	4.1	3.8
Sólidos Solúveis (°Brix)	2.1	10.0	2.1
Glicerol (g/100ml)	0.37	1.97	0.56
Acidez Total(ml NaOH 1N/100ml)	3.5	3.7	4.7

As vinhaças mista e de caldo foram obtidas na proporção de 13 litros de vinhaça por litro de álcool. As concentrações de glicerol obtidas foram 6.1 Kg de glicerol por 100 Kg de álcool para vinhaça mista e 9.2 Kg de glicerol por 100 Kg de álcool para vinhaça de caldo, o que corresponde aos dados da literatura que dão uma faixa de 6 a 12 Kg de glicerol por 100 Kg de álcool.

## IV.2. Caracterização da lixívia fraca de saboaria

### IV.2.1. pH

O pH médio da lixívia fraca utilizada nos experimentos foi de 9.0, o que coincide com os dados fornecidos pela Gessy Leves que cedeu as amostras.

### IV.2.2. Glicerol

A concentração média de glicerol da lixívia fraca foi de 2.53 g de glicerol por 100 ml. Esta concentração corresponde à especificada pela Gessy Lever.

As vinhaças mista e de caldo foram obtidas na proporção de 13 litros de vinhaça por litro de álcool. As concentrações de glicerol obtidas foram 6.1 Kg de glicerol por 100 Kg de álcool para vinhaça mista e 9.2 Kg de glicerol por 100 Kg de álcool para vinhaça de caldo, o que corresponde aos dados da literatura que dão uma faixa de 6 a 12 Kg de glicerol por 100 Kg de álcool.

## IV.2. Caracterização da lixívia fraca de safoaria

### IV.2.1. pH

O pH médio da lixívia fraca utilizada nos experimentos foi de 9.0, o que coincide com os dados fornecidos pela Gessy Leves que cedeu as amostras.

### IV.2.2. Glicerol

A concentração média de glicerol da lixívia fraca foi de 2.53 g de glicerol por 100 ml. Esta concentração corresponde à especificada pela Gessy Lever.

### IV.3. Caracterização do hidróxido de zircônio úmido

#### VI.3.1. Umidade

O teor de umidade médio do hidróxido de zircônio empregado nos ensaios foi de 43%.

#### IV.3.2. Pureza do hidróxido de zircônio

O teor médio de zircônio no hidróxido utilizado nos experimentos (base seca) foi de 40%. Sabendo-se que o hidróxido de zircônio puro,  $Zr(OH)_4$ , contém 53.7% de zircônio, então o composto empregado apresenta 70% de pureza.

### IV.4. Avaliação de parâmetros para precipitação de glicerol através da complexação com zircônio em vinhaça mista de álcool carburante, vinhaça de aguardente, vinhaça mista pré-concentrada e em lixívia fraca de saboaria

#### IV.4.1. Estudo do pH de precipitação

As médias dos resultados dos experimentos realizados com cloreto, nitrato e hidróxido de zircônio, com variação do pH de precipitação, utilizando vinhaça mista, vinhaça de aguardente e lixívia fraca são mostrados nas Tabelas 5, 6 e 7.

TABELA 5. Média dos resultados obtidos a partir da variação no pH de precipitação com vinhaça mista \* e separação por centrifugação

Composto de Zircônio	pH	Precipitado formado (%)	Glicerol Recuperado (%)	Conc. de Glicerol no Precipitado (g/100 g)	f	Perda de Zircônio no Sobrenadante (X)
Cloreto	3.0	19.4	37.5	0.76	1.95b	0.56
	4.0	25.0	43.4	0.68	1.74a	0.14
	5.0	26.5	53.2	0.79	2.02b	0.08
	6.0	25.2	58.9	0.92	2.36c	0.08
	7.0	28.8	59.9	0.82	2.11b	0.08
	8.0	26.8	66.6	0.98	2.51c	0.14
	9.0	24.4	72.3	1.17	3.00d	0.24
	10.0	24.2	72.4	1.18	3.03d	0.28
	11.0	21.0	71.8	1.35	3.46e	0.40
Nitrato	3.0	14.8	35.0	0.93	2.38b	0.45
	4.0	23.2	35.9	0.61	1.56a	0.16
	5.0	13.0	39.9	1.21	3.10c	0.20
	6.0	14.5	47.9	1.30	3.33d	0.16
	7.0	13.5	41.4	1.29	3.31d	0.40
	8.0	14.3	51.5	1.42	3.64e	0.44
	9.0	15.6	60.3	1.52	3.90f	0.47
	10.0	13.0	54.6	1.65	4.23g	0.56
	11.0	13.9	58.7	1.66	4.26g	0.88
Hidróxido	3.0	11.1	28.0	0.98	2.51a	0.50
	4.0	17.0	29.2	0.67	1.72a	0.22
	5.0	9.8	36.0	1.43	3.67b	0.25
	6.0	10.5	42.9	1.60	4.10b,c	0.19
	7.0	9.9	38.2	1.50	3.85b	0.47
	8.0	10.0	47.9	1.87	4.79c	0.53
	9.0	9.7	55.0	2.21	5.67d	0.56
	10.0	10.1	57.5	2.22	5.69d	0.96
	11.0	10.5	60.0	2.24	5.74d	0.88

\* conc. original de glicerol na vinhaça: 0.39 g/100 ml  
 Conc. de zircônio: 0.8g/100 ml  
 Temperatura: 80°C

TABELA 6. Média dos resultados obtidos a partir da variação no pH de precipitação com vinhaça de aguardente\* e separação por centrifugação

Composto de Zircônio	pH	Precipitado formado ( % )	Glicerol Recuperado ( % )	Conc. de Glicerol no Precipitado ( g/100 g)	f	Perda de Zircônio no Sobrenadante ( % )
Cloreto	3.0	27.3	71.5	1.54	2.85b	0.52
	4.0	26.8	67.5	1.48	2.74a,b	0.19
	5.0	30.6	75.8	1.43	2.65a	0.09
	6.0	30.5	78.0	1.48	2.74a	0.12
	7.0	31.4	82.5	1.52	2.81a	0.09
	8.0	32.8	85.1	1.49	2.76a	0.12
	9.0	28.8	86.6	1.74	3.22c	0.12
	10.0	28.7	88.6	1.79	3.31c	0.15
	11.0	25.5	87.0	2.00	3.70d	0.31
	Nitrato	3.0	25.5	68.7	1.57	2.91a
4.0		21.6	63.4	1.73	3.20c	0.40
5.0		27.0	72.1	1.55	2.87a	0.24
6.0		26.6	73.0	1.59	2.94a	0.12
7.0		27.2	76.0	1.62	3.00b	0.12
8.0		26.2	80.5	1.78	3.30c	0.31
9.0		26.0	82.9	1.84	3.41d	0.24
10.0		26.1	82.9	1.85	3.43d	0.49
11.0		24.7	83.3	1.96	3.63e	0.67
Hidróxido		3.0	17.6	57.8	1.77	3.28a,b
	4.0	16.9	54.3	1.73	3.20a	0.43
	5.0	18.9	61.2	1.75	3.24a,b	0.33
	6.0	19.0	63.0	1.79	3.31a	0.15
	7.0	19.6	66.0	1.82	3.37b	0.15
	8.0	19.1	70.2	1.98	3.67c	0.33
	9.0	15.1	72.0	2.58	4.78d	0.25
	10.0	15.0	72.0	2.60	4.82d	0.51
	11.0	15.1	77.0	2.76	5.11e	0.64

\* conc. original de glicerol na vinhaça: 0.54 g/100 ml

conc. de zircônio = 1.2 g/100ml

Temperatura = 80 C

TABELA 7 - Média dos resultados obtidos a partir da variação no pH de precipitação com lixívia fraca\* de saboaria e separação por centrifugação

Composto de Zircônio	pH	Precipitado formado ( % )	Glicerol Recuperado ( % )	Conc. de Glicerol no Precipitado (g/100g)	f	Ferda de Zircônio no Sobrenadante ( % )
Cloreto	3.0	37.0	80.9	5.29	2.34a	0.20
	4.0	36.7	82.5	5.45	2.41b	0.20
	5.0	37.4	84.1	5.44	2.41b	0.33
	6.0	33.4	80.4	5.86	2.59d	0.25
	7.0	35.8	82.2	5.59	2.47c	0.09
	8.0	35.8	85.2	5.77	2.55d	0.08
	9.0	32.7	89.1	6.17	2.73e	0.08
	10.0	31.6	92.9	6.65	2.94f	0.18
	11.0	29.7	94.0	7.17	3.17g	0.25
Nitrato	3.0	20.2	79.9	8.97	3.97b	0.25
	4.0	22.4	81.2	8.20	3.63a	0.39
	5.0	21.6	83.7	8.79	3.89b	0.25
	6.0	19.3	79.0	9.28	4.11c	0.31
	7.0	20.8	80.9	8.82	3.90b	0.25
	8.0	21.1	84.5	9.08	4.02b	0.20
	9.0	19.9	87.3	9.92	4.39d	0.20
	10.0	19.1	90.0	10.69	4.73e	0.63
	11.0	20.9	91.8	9.93	4.39d	0.39
Hidróxido	3.0	17.5	72.0	9.27	4.10b	0.28
	4.0	19.3	77.0	9.00	3.98a	0.41
	5.0	18.6	78.2	9.52	4.21c	0.28
	6.0	17.7	76.0	9.73	4.31d	0.27
	7.0	19.6	79.0	9.10	4.03a,b	0.27
	8.0	18.4	80.4	9.90	4.38d	0.23
	9.0	18.4	83.0	10.20	4.51e	0.23
	10.0	18.4	87.0	10.70	4.73f	0.45
	11.0	18.3	88.0	10.90	4.82g	0.41

\* conc. original de glicerol na lixívia: 2.26 g/100 ml

conc. de zircônio = 2.0 g/100ml

Temperatura = 80 C

As Figuras 7,8 e 9 mostram a variação do fator de concentração de glicerol (f) em função do pH de precipitação para os três compostos de zircônio estudados.

A perda de zircônio no sobrenadante(%) em função do pH de precipitação é apresentada nas Figuras 7A, 8A e 9A.

A partir dos dados das Tabelas 5,6 e 7 e dos valores de F calculados através de análise de variância (Tabela 20 ,Anexo 1), observa-se que existe diferença significativa, a nível de 1%, entre os fatores de concentração de glicerol (f) a diversos pHs de precipitação para os três compostos de zircônio (cloreto, nitrato e hidróxido) e utilizando vinhaça mista, vinhaça de aguardente e lixívia fraca.

Avaliando-se as médias dos resultados de concentração de glicerol no precipitado e fator de concentração (f) contidos nas Tabelas 5, 6 e 7, nota-se um aumento dos mesmos na faixa de pH alcalino, o que também é observado nas Figuras 7, 8 e 9. Este comportamento coincide com aquele obtido por GRIEISBACH & WEISS (1928), onde a formação do complexo glicerol-zircônio ou de glicerolato de zircônio ocorreu em meio alcalino.

Com base no teste de Tukey realizado entre os valores médios de f, para vinhaça mista (Tabela 21, Anexo 1), é possível dizer que na faixa de pH alcalino (pHs 8.0; 9.0; 10.0 e 11.0), onde ocorrem as maiores médias somente não existe diferença significativa entre os pHs:

cloreto: pH 9.0 e 10.0

nitrato: pH 10.0 e 11.0

hidróxido: pH 9.0 e 10.0; 9.0 e 11.0; 10.0 e 11.0



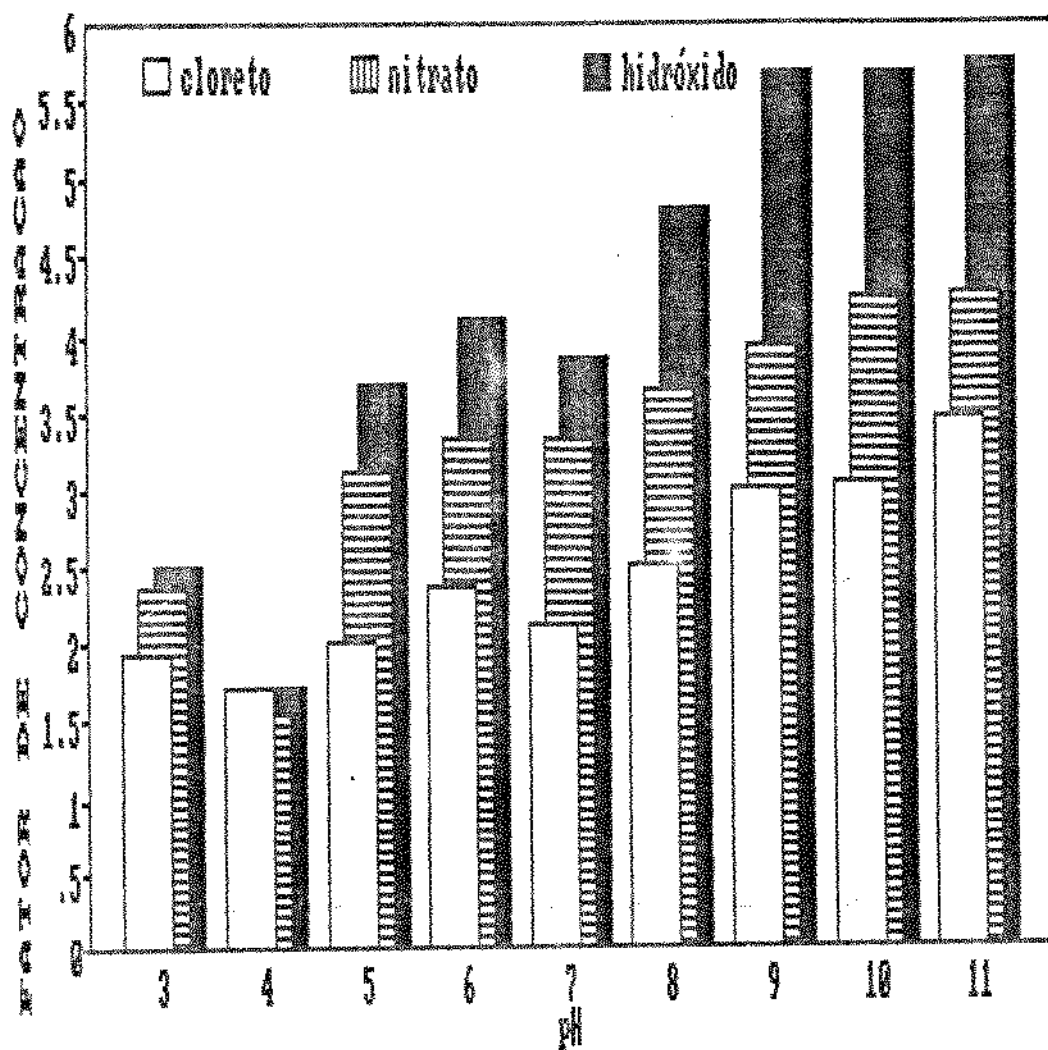


FIGURA 7. Comportamento do fator de concentração de glicerol (f) em função do pH de precipitação, com vinhaça mista de álcool carburante e separação por centrifugação  
 Temperatura 80°C

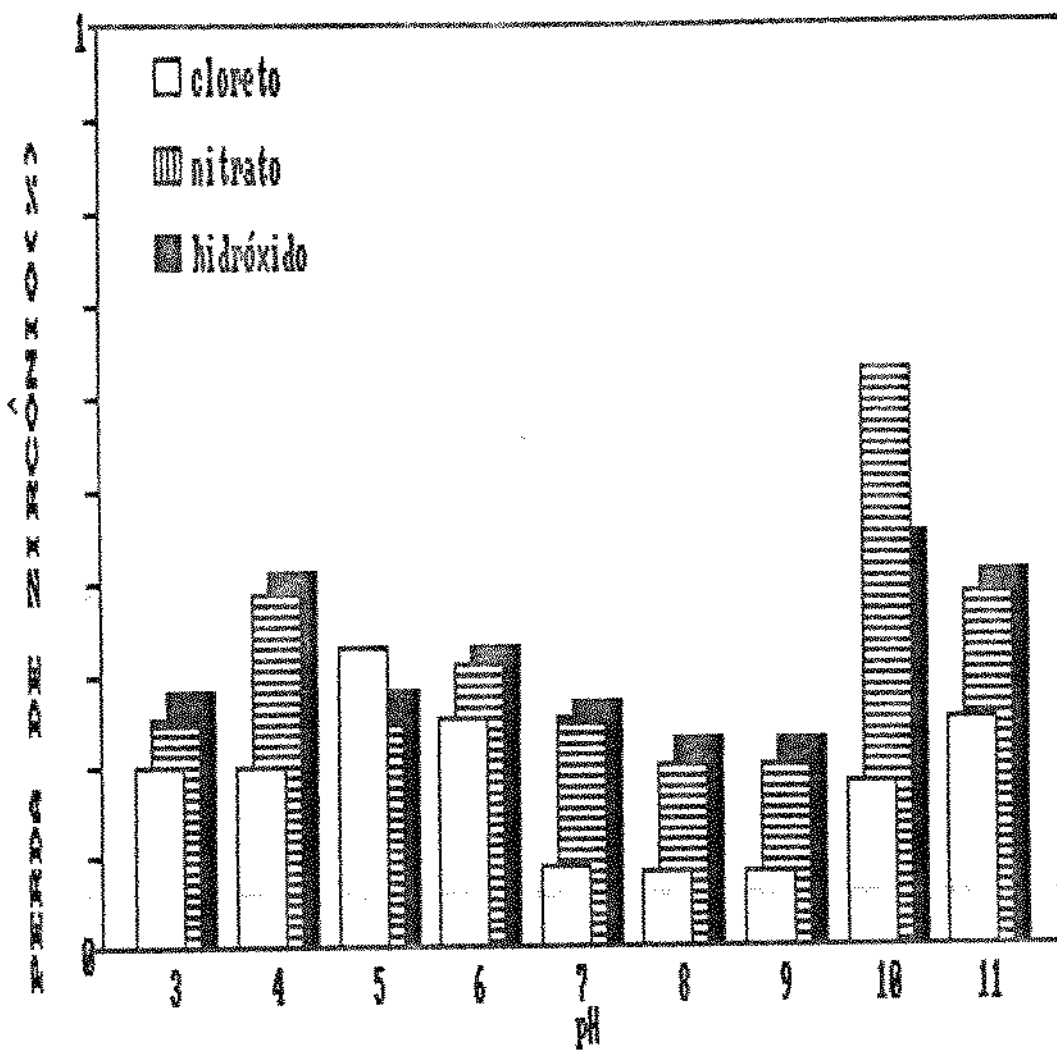


FIGURA 7A. Perda de zircônio no sobrenadante em função do pH de precipitação, com vinhaça mista de álcool carburante e separação por centrifugação Temperatura 80°C

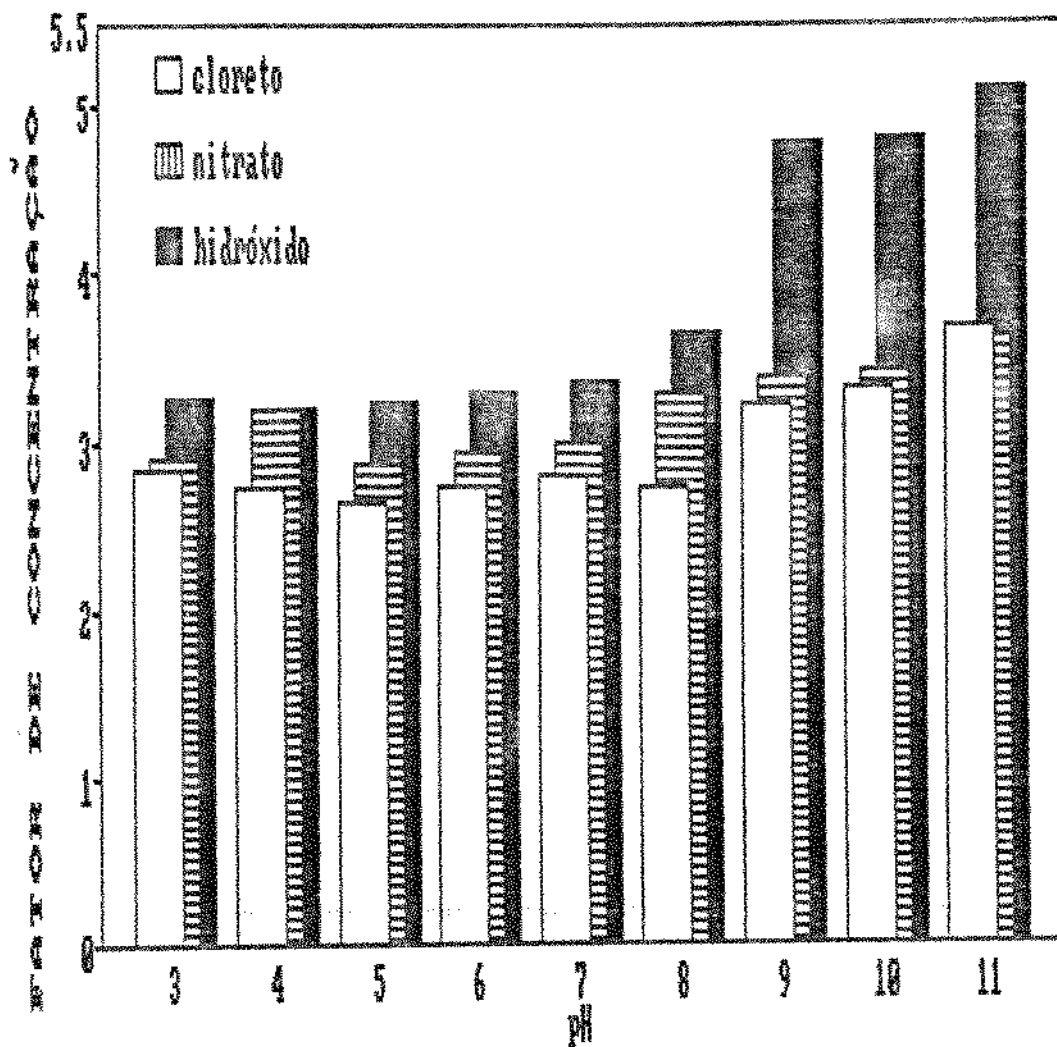


FIGURA 8. Comportamento do fator de concentração de glicerol (f) em função do pH de precipitação, com vinhaça de aguardente e separação por centrifugação Temperatura 80°C

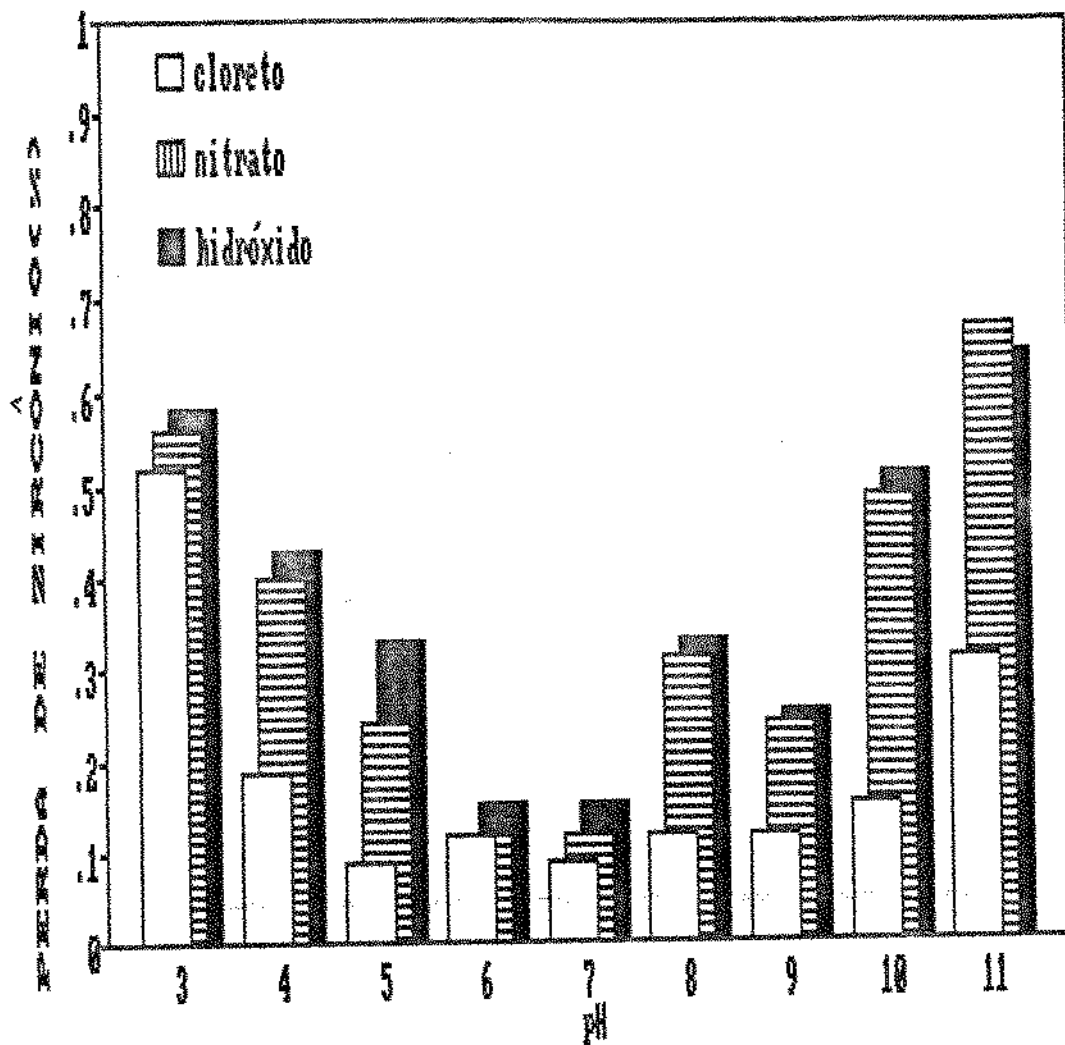


FIGURA 8A. Perda de zircônio no sobrenadante em função do pH de precipitação, com vinhaca de aguardente e separação por centrifugação Temperatura 80°C

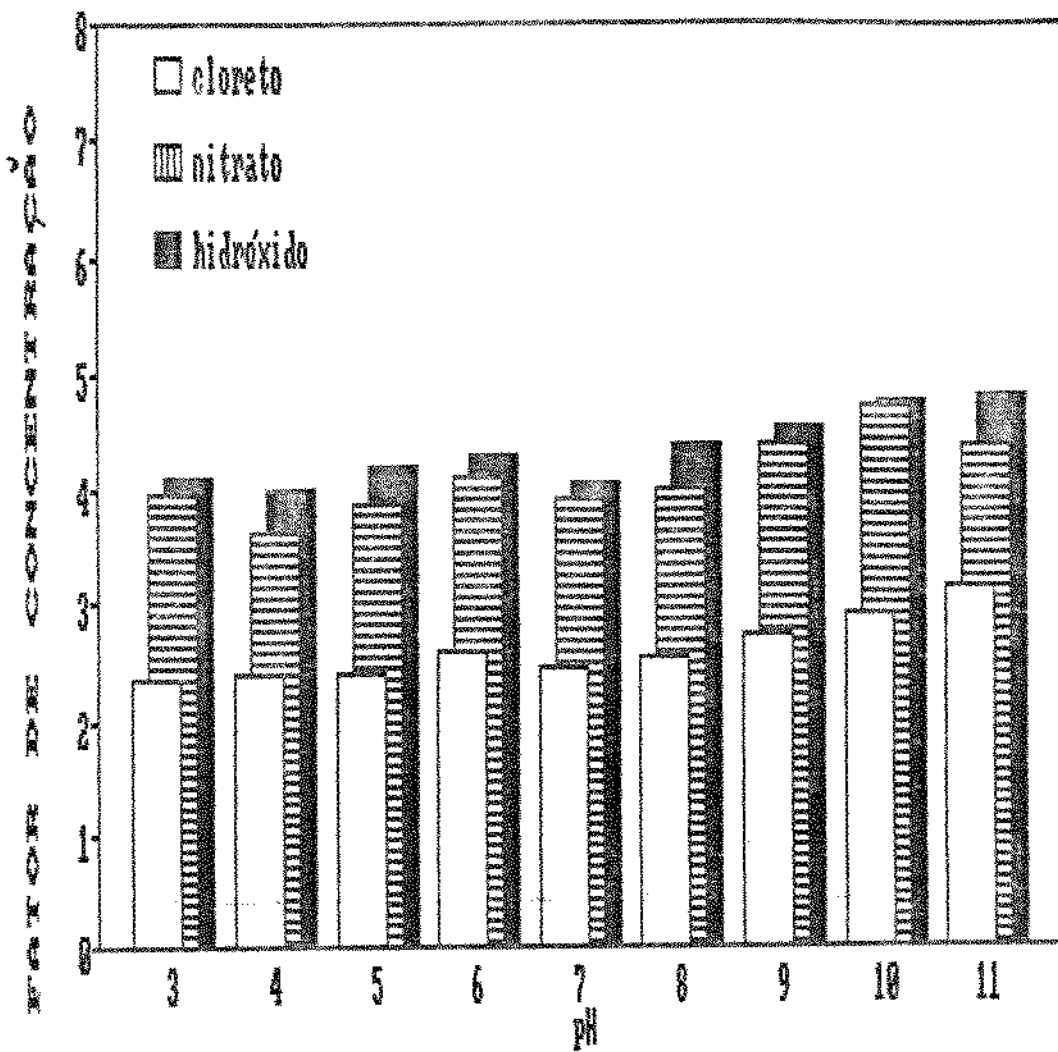


FIGURA 9. Comportamento do fator de concentração de glicerol (f) em função do pH de precipitação, com lixívia fraca e separação por centrifugação Temperatura 80°C

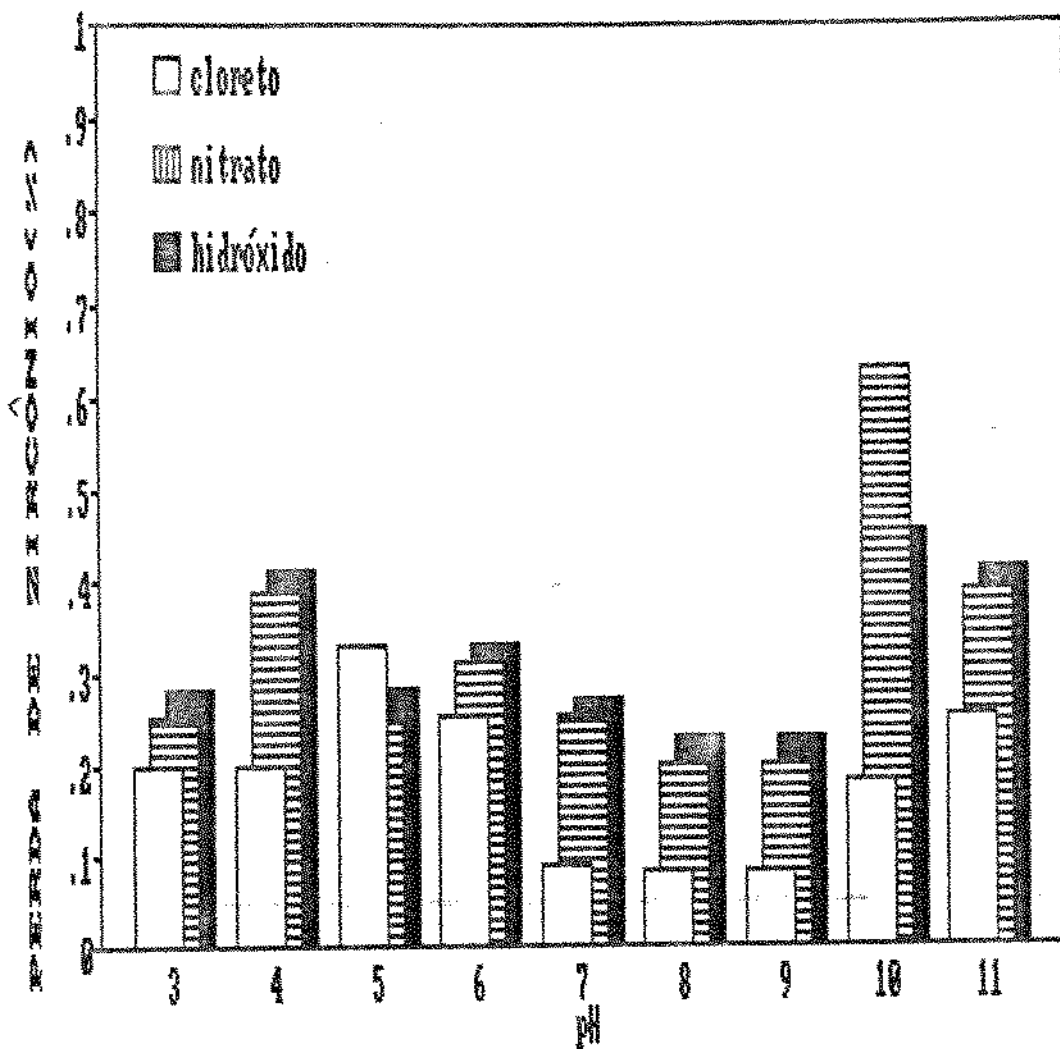


FIGURA 9A. Perda de zircônio no sobrenadante em função do pH de precipitação, com lixívia fraca e separação por centrifugação  
Temperatura 80°C

Então, pela maior média, os melhores tratamentos seriam: pH 11.0 , pH 10.0 e pH 9.0 para cloreto, nitrato e hidróxido respectivamente, quando o efluente utilizado foi vinhaça mista.

Com vinhaça de aguardente (Tabela 22, Anexo 1), não existe diferença significativa entre pH 9.0 e 10.0 para os três compostos de zircônio, quando se analisam os dados da região de pH alcalino. Assim, pela maior média, o melhor pH seria pH 11.0.

Pelo teste de Tukey realizado entre as médias de  $f$  com lixívia fraca (Tabela 23, Anexo 1), nota-se que, na faixa de pH alcalino, não existe diferença significativa apenas entre pH 9.0 e 11.0 para nitrato. Para cloreto e hidróxido há diferença significativa a nível de 1% entre todos os pHs da faixa alcalina. Baseando-se na maior média, o melhor pH seria pH 11.0 para cloreto e hidróxido e pH 10.0 para nitrato.

O principal critério de avaliação dos resultados utilizado foi o fator de concentração de glicerol ( $f$ ), mas é preciso relacioná-lo com a % de perda de zircônio no sobrenadante e com o consumo de soda para elevação de pH. Através das Figuras 7A, 8A e 9A, observa-se uma tendência de aumento de perda de zircônio com a elevação de pH. O hidróxido de zircônio úmido empregado nos experimentos tem um custo razoável ( US\$ 10.00/kg, segundo informações da Minebra que nos cedeu as amostras), cuja perda de cerca de 0.5% de zircônio no sobrenadante representaria um gasto adicional de aproximadamente 10% em relação ao preço de 1kg de glicerol. Portanto, é preciso avaliar os resultados levando também em consideração o fator econômico. O pH ótimo de precipitação de-

veria ser aquele onde se conseguiria a maior concentração de glicerol no precipitado com a mínima perda de zircônio no sobrenadante e com o menor consumo de soda.

Pelas razões acima citadas, optou-se por considerar o pH 9.0 como o ótimo de precipitação. Além disso, considerou-se a não existência de diferença significativa, em alguns casos, entre os pHs 9.0 e 10.0; 9.0 e 11.0; o que não ocorreu entre os pHs 8.0 e 9.0; 8.0 e 10.0 ; e 8.0 e 11.0 ( Anexo 1). Portanto, os experimentos seguintes serão conduzidos a pH 9.0 com os três efluentes estudados e para cloreto, nitrato e hidróxido.

Com relação à eficiência de concentração de glicerol no precipitado, ou seja, baseando-se nos dados de f, para os diferentes compostos de zircônio e com os efluentes estudados, o uso de hidróxido foi mais eficiente que nitrato e este mais que cloreto (Figuras 7,8 e 9). Isto pode ser explicado através de observações das características dos precipitados formados. Nota-se que a % de precipitado formado é maior com cloreto, sendo que com o uso de nitrato e hidróxido a menor % é obtida com o segundo. Além disso, o precipitado formado com hidróxido é mais compacto e arenoso e retém pouco sobrenadante, enquanto que os formados com cloreto e nitrato são gelatinosos e pouco densos. Entre os precipitados de cloreto e nitrato, a retenção de sobrenadante é maior com cloreto.

Conhecendo-se a % de precipitado e sua umidade, a concentração de zircônio adicionada, a perda de zircônio no sobrenadante e a concentração de glicerol no precipitado, é possível calcular a composição média aproximada do precipitado formado a



pH 9.0:

Para vinhaça mista e cloreto temos:

Umidade do precipitado (%): 79.7

Conc. de zircônio (g/100ml): 0.8

Conc. de glicerol no precipitado (g/100g): 1.17

Precipitado (%): 24.4

Em 100 ml de vinhaça mista temos: 24.4 g de precipitado úmido com 20.3 g de água e 4.95 g de precipitado seco. Em 4.95 g de precipitado seco temos 16% de zircônio, 5.8% de glicerol e 78.2% de outros componentes.

Os resultados dos cálculos para vinhaça mista, de aguardente e lixívia fraca são apresentados na Tabela 8.

As médias dos resultados de composição dos precipitados formados (Tabela 8), principalmente a umidade, confirmam as observações anteriores sobre os mesmos. É interessante observar que a % de zircônio e de glicerol representam uma parcela pequena do precipitado seco, com exceção para o uso de nitrato em lixívia fraca. Este fato explica as variações na % de precipitado para os diferentes pHs, porque, além de glicerol, outros componentes dos efluentes precipitam com o zircônio, que apresenta um efeito clarificante. A relação Z/G mostra a interferência de outros componentes na formação do complexo glicerol-zircônio. Para as vinhaças, que são soluções mais impuras que a lixívia, foi necessária uma quantidade duas vezes maior de zircônio que para lixívia.

TABELA 8. Composição média aproximada dos precipitados formados a pH 9.0 e separados por centrifugação

	Umidade	Zircônio*	Glicerol*	Z/G**	Outros Componentes*
	(%)	(%)	(%)		(%)
<b>Vinhaça mista</b>					
cloreto	79.7	16.0	5.8	2.76	78.2
nitrato	72.7	18.8	5.6	2.97	75.6
hidróxido	42.3	14.3	3.8	2.66	81.9
cz*** = 0.8					
<b>Vinhaça de aguardente</b>					
cloreto	79.7	20.7	8.6	2.41	70.7
nitrato	72.7	16.9	6.7	2.52	76.4
hidróxido	43.0	13.9	4.5	3.09	81.6
cz*** = 1.2					
<b>Lixívia fraca</b>					
cloreto	64.5	17.2	17.4	0.99	65.4
nitrato	60.7	25.6	25.2	1.02	49.2
hidróxido	36.0	17.0	15.9	1.07	67.1
cz*** = 2.0					

\* na base seca

\*\* Z/G = % Zircônio/% Glicerol

\*\*\* conc. de zircônio adicionada

Quanto aos dados médios de % de glicerol recuperado (Tabelas 5, 6 e 7), nota-se um aumento desta % com a elevação de pH, para os três compostos de zircônio e com as vinhaças e a lixívia. A % de glicerol recuperado tem uma importância secundária na avaliação do processo de precipitação de glicerol com zircônio porque as matérias-primas utilizadas (efluentes) têm um custo muito baixo e o objetivo deste trabalho é concentrar glicerol.

Além disso, a recuperação de glicerol não mostra a influência de outros fatores no processo. Analisando somente os dados de % de glicerol recuperado, chega-se à conclusão que o uso de cloreto é mais eficiente que nitrato e este mais que hidróxido, porém isto não reflete a realidade, uma vez que o glicerol contido no precipitado formado com cloreto ou nitrato está muito diluído, devido ao alto teor de umidade do mesmo. Cabe salientar ainda que o uso de cloreto ou nitrato implica na adição de HCl ou HNO<sub>3</sub> ao hidróxido de zircônio, tornando a mistura bastante ácida e levando a um consumo adicional de soda para levar o pH à faixa alcalina.

Outra observação pode ser feita em relação à % de precipitado. Quanto maior esta %, maior o gasto de ácido para solubilização do precipitado. O uso de cloreto leva à formação de uma maior % de precipitado que o uso de nitrato e este mais que hidróxido. Conseqüentemente, o gasto de ácido com cloreto seria maior que com nitrato e este maior que com hidróxido.

Verificou-se a correlação entre as médias dos resultados obtidos nos experimentos (Tabela 35, Anexo 3). Há correlação a diferentes níveis de significância, para todos os efluentes estudados e utilizando os três compostos de zircônio, entre as variáveis:

- pH e % de glicerol recuperado (GR);
- pH e concentração de glicerol no precipitado (CG);
- GR e CG ;

Existe correlação a diferentes níveis de significância, entre as variáveis:

-% de precipitado (P) e perda de zircônio no sobrenadante (Zr) para vinhaça mista (cloreto) e vinhaça de aguardente (cloreto e hidróxido).

-P e CG, para vinhaça mista (nitrato e hidróxido); para vinhaça de aguardente (hidróxido) e para lixívia (nitrato).

-P e GR para lixívia (cloreto e hidróxido) e para as vinhaças (hidróxido).

O fato de não existir correlação entre as variáveis pH e P pode ser explicado pela composição média dos precipitados formados (Tabela 8), o que mostra a precipitação de outros componentes além de glicerol.

A correlação entre pH e GR; pH e CG; e GR e CG para os três compostos de zircônio e com todos os efluentes estudados neste experimento, confirma a hipótese de que a formação do complexo glicerol-zircônio está relacionada com o pH da mistura efluente-zircônio.

#### IV.4.2. Estudo do efeito da concentração de zircônio com diferentes processos de separação de precipitado

##### IV.4.2.1. Centrifugação

As médias dos resultados dos ensaios a diferentes concentrações de zircônio na forma de cloreto, nitrato e hidróxido,

empregando vinhaça mista, vinhaça de aguardente e lixívia fraca são mostrados nas Tabelas 9, 10 e 11.

O comportamento do fator de concentração de glicerol (f) em função da variação na concentração de zircônio para os três compostos de zircônio é mostrado nas Figuras 10, 11 e 12 com vinhaça mista, vinhaça de aguardente e lixívia fraca, respectivamente.

De acordo com os dados das Tabelas 9, 10 e 11, e pelos valores de F calculados através da análise de variância (Tabela 24, Anexo 2), observa-se que existe diferença significativa a nível de 1%, entre os fatores de concentração de glicerol (f) a diferentes concentrações de zircônio, para os três compostos de zircônio e com os efluentes estudados.

Baseando-se no teste de Tukey realizado entre as médias dos fatores de concentração (f) para vinhaça mista (Tabela 26, Anexo 2), é possível dizer que:

para cloreto- somente existe diferença significativa a nível de 5% entre as concentrações de zircônio (g/100ml) de 1.0 e 2.0 .

para nitrato- não existe diferença significativa entre as concentrações de 0.8 e 1.0; 0.8 e 1.2; 1.0 e 1.2; 1.2 e 1.6;

para hidróxido- não existe diferença significativa entre as concentrações de 0.8 e 1.0; 0.8 e 1.2; 0.8 e 2.0.

Com vinhaça de aguardente (Tabela 27, Anexo 2) não há diferença significativa entre as seguintes concentrações de zircônio (g/100ml) :

para cloreto- 1.0 e 1.6; 1.0 e 2.0; 1.4 e 2.0; 1.6 e 2.0;

para nitrato- 1.6 e 2.0;

TABELA 9- Média dos resultados obtidos a partir da variação na concentração de zircônio com vinhaça mista\* e separação por centrifugação

Composto de Zircônio	Conc. de Zircônio (g/100ml)	Precipitado formado ( % )	Glicerol Recuperado ( % )	Conc. de Glicerol no Precipitado ( g/100g )	f	Perda de Zircônio no Sobrenadante ( % )
Cloreto	0.8	18.06	60.7	1.29	3.39a,c	0.31
	1.0	22.03	60.8	1.41	3.71b,c	0.31
	1.2	23.31	74.8	1.23	3.23a,b	0.07
	1.6	27.32	86.6	1.22	3.23a,b	0.06
	2.0	32.16	92.1	1.10	2.89a	0.02
Nitrato	0.8	9.63	55.4	2.21	5.82c	0.44
	1.0	9.96	58.1	2.24	5.89c	0.30
	1.2	10.96	61.6	2.16	5.68b,c	0.26
	1.6	14.54	75.4	1.99	5.24b	0.06
	2.0	18.98	84.5	1.71	4.50a	0.04
Hidróxido	0.8	4.35	30.2	2.82	7.05a	0.63
	1.0	4.93	35.2	2.88	7.20a,b	0.27
	1.2	5.80	42.3	2.94	7.35a,b	0.15
	1.6	7.54	56.1	3.00	7.50b	0.08
	2.0	9.71	72.5	3.00	7.50b	0.04

\* A conc. original de glicerol na vinhaça utilizada nos experimentos com cloreto e nitrato foi de 0.38 g/100 ml, com hidróxido foi de 0.40 g/100 ml.  
 pH = 9.0  
 Temperatura = 80 C

TABELA 10- Média dos resultados obtidos a partir da variação na concentração de zircônio com vinhaça de aguardente\* e separação por centrifugação

Composto de Zircônio	Conc. de Zircônio (g/100ml)	Frecipitado formado (%)	Glicerol Recuperado (%)	Conc. de Glicerol no Precipitado (g/100g)	f	Perda de Zircônio no Sobrenadante (%)
Cloreto	0.8	13.29	37.1	1.51	2.60a	0.34
	1.0	14.87	51.7	1.88	3.48b	0.23
	1.2	16.24	70.6	2.35	4.35d	0.17
	1.4	20.50	79.3	2.09	3.87c	0.12
	1.6	24.18	85.0	1.90	3.52b	0.08
	2.0	25.57	94.6	2.00	3.70b,c	0.04
Nitrato	0.8	7.34	31.2	2.32	4.22a	0.48
	1.0	8.51	44.5	2.85	5.18b	0.31
	1.2	8.91	70.4	4.31	7.84e	0.24
	1.4	12.24	78.3	3.49	6.35d	0.13
	1.6	13.65	79.6	3.18	5.78c	0.06
	2.0	14.43	83.8	3.17	5.76c	0.04
Hidróxido	0.8	6.24	33.1	2.89	5.25a	0.76
	1.0	7.13	40.6	3.11	5.65a	0.43
	1.2	8.59	51.5	3.27	5.95b	0.25
	1.4	8.91	67.8	4.15	7.55c	0.17
	1.6	9.25	73.9	4.36	7.93c	0.11
	2.0	11.94	75.2	3.44	6.25b	0.04

\* A concentração original de glicerol na vinhaça utilizada nos experimentos com cloreto foi de 0.54 g/100 ml, com nitrato e hidróxido foi de 0.55 g/100ml  
pH = 9.0

Temperatura = 80 C

TABELA 11- Média dos resultados obtidos a partir da variação na concentração de zircônio, com lixívia fraca\* e separação por centrifugação

Composto de Zircônio	Conc. de Zircônio (g/100ml)	Precipitado formado ( % )	Glicerol Recuperado ( % )	Conc. de Glicerol no Precipitado (g/100g)	f	Perda de Zircônio no Sobrenadante ( % )
Cloreto	1.0	31.94	67.6	4.97	2.11b	0.68
	2.0	34.40	86.0	5.87	2.50d	0.13
	3.0	38.58	90.2	5.49	2.34c	0.04
	4.0	42.35	96.5	5.35	2.28c	0.03
	5.0	46.16	97.9	4.98	2.12b	0.01
	6.0	50.27	98.7	4.61	1.96a	0.01
Nitrato	1.0	20.30	47.9	6.32	2.68a	0.75
	2.0	21.02	82.0	9.22	3.90d	0.19
	3.0	23.21	86.6	8.82	3.74c	0.07
	4.0	24.26	89.1	8.68	3.68c	0.03
	5.0	28.62	91.3	7.54	3.19b	0.03
	6.0	29.69	93.2	7.42	3.14b	0.02
Hidróxido	1.0	10.85	22.4	4.96	2.07a	0.88
	2.0	12.16	32.6	6.44	2.68b	0.25
	3.0	15.69	53.1	8.12	3.38d	0.13
	4.0	17.51	70.0	9.61	4.00e	0.06
	5.0	22.12	72.8	7.90	3.29c,d	0.04
	6.0	27.10	75.1	6.65	2.77b,c	0.03

\* A conc. original de glicerol na lixívia foi de 2.35 g/100 ml; 2.36 g/100 ml e 2.40 g/100 ml nos experimentos com cloreto, nitrato e hidróxido, respectivamente.

pH = 9.0

Temperatura = 80 C



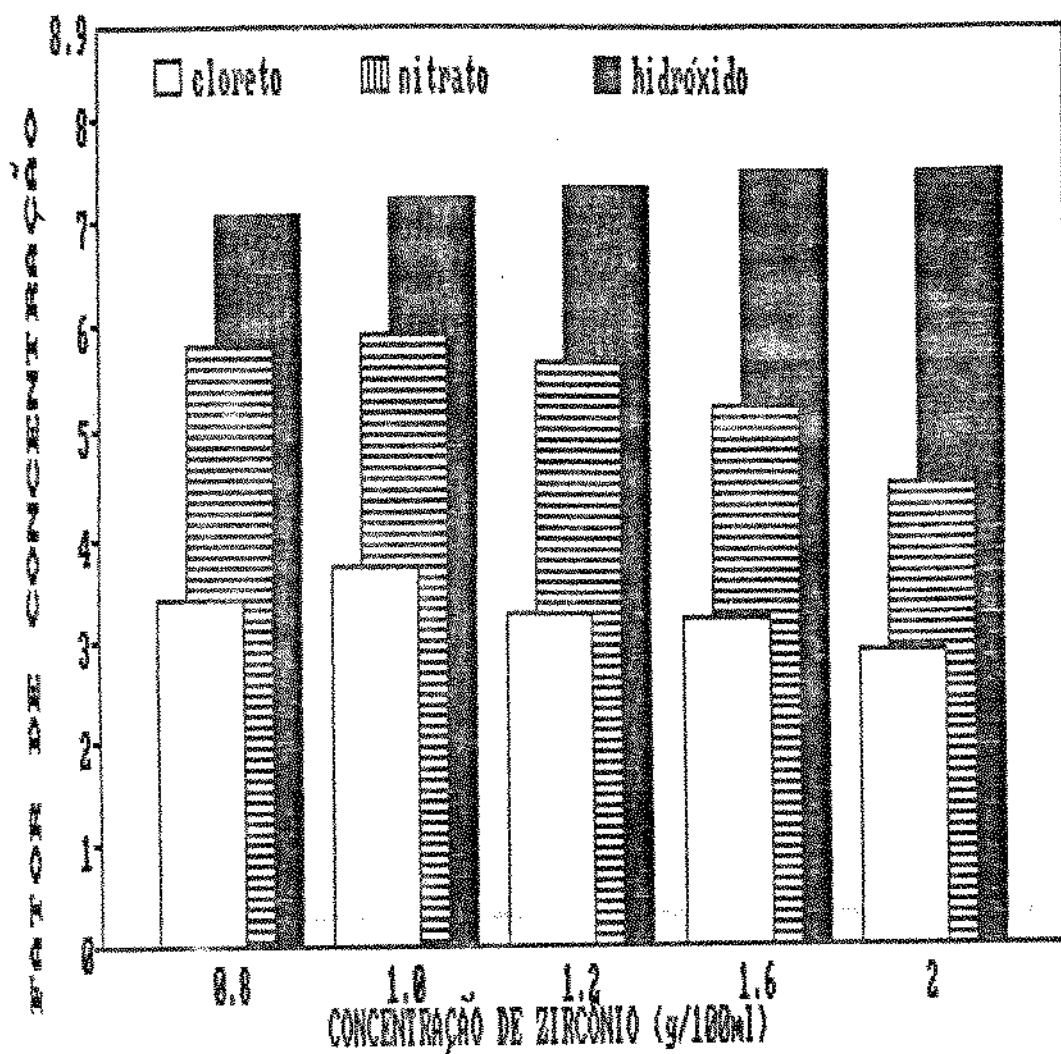


FIGURA 10. Comportamento do fator de concentração de glicérol (f) em função da variação na concentração de zircônio, com vinhaça mista de álcool carburante e separação por centrifugação  
 pH 9.0  
 Temperatura 80°C

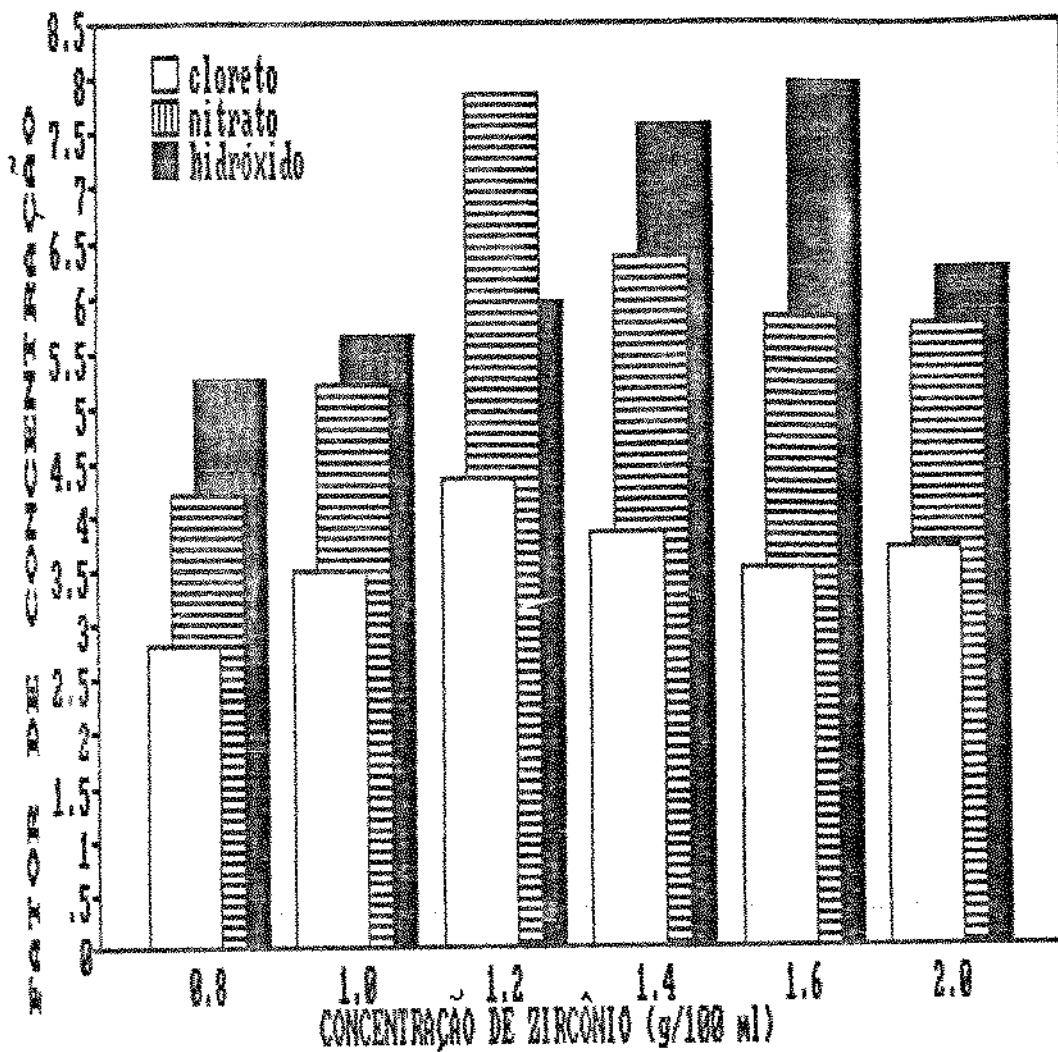


FIGURA 11. Comportamento do fator de concentração de glicérol ( $f$ ) em função da variação na concentração de zircônio, com vinhaça de aguardente e separação por centrifugação pH 9.0  
Temperatura 80°C

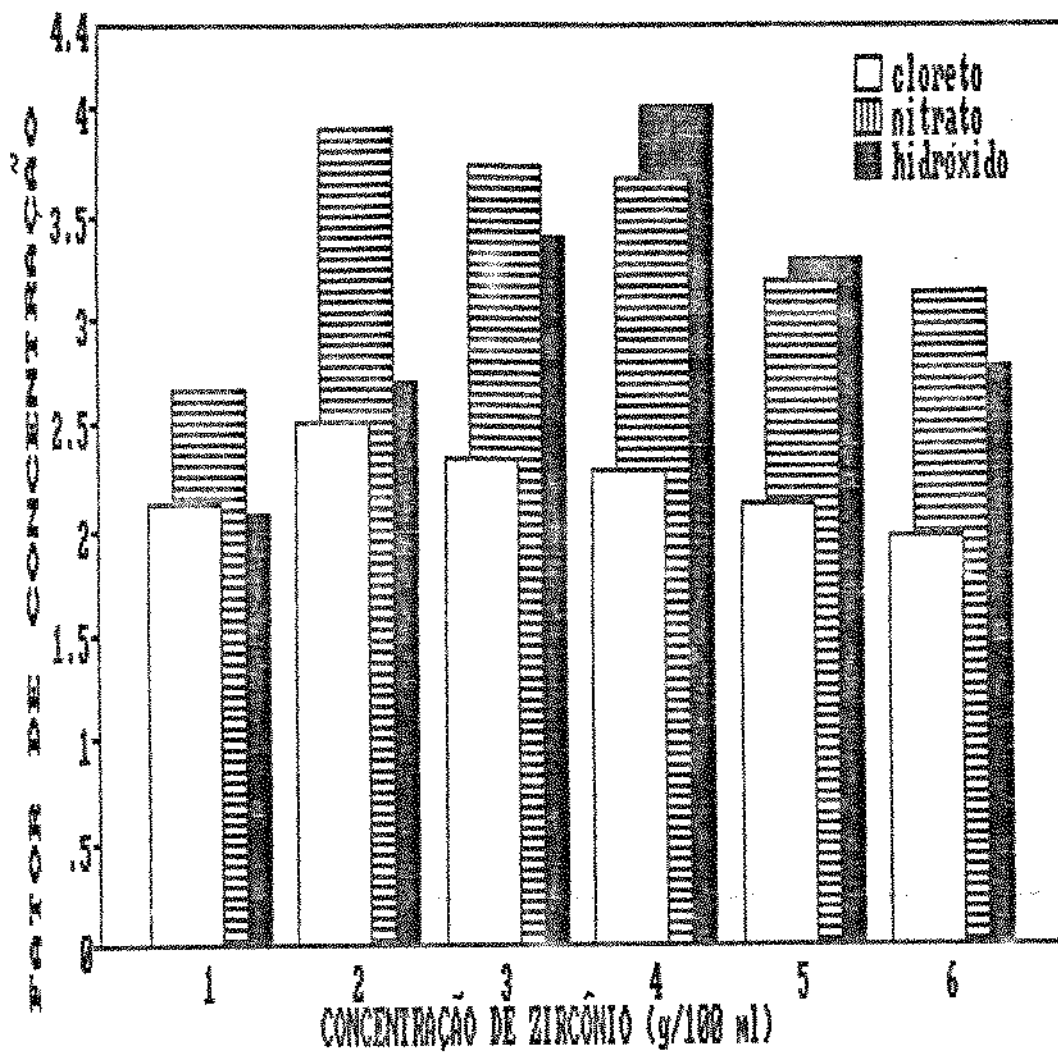


FIGURA 12. Comportamento do fator de concentração de glicérol (f) em função da variação na concentração de zircônio, com lixívia fraca e separação por centrifugação  
 pH 9.0  
 Temperatura 80°C

para hidróxido- 0.8 e 1.0; 1.0 e 1.2; 1.4 e 1.6;

Com lixívia fraca (Tabela 28, Anexo 2) não há diferença significativa entre as concentrações de zircônio (g/100ml) de :

para cloreto- 1.0 e 5.0; 3.0 e 4.0;

para nitrato- 3.0 e 4.0; 5.0 e 6.0;

para hidróxido- 2.0 e 6.0; 3.0 e 5.0; 5.0 e 6.0;

A Tabela 12 resume os melhores resultados de concentração de zircônio, com base nas maiores médias, após a análise de variância dos dados médios de  $F$ .

TABELA 12. Concentração ótima de zircônio para precipitação de glicerol através da complexação com zircônio e separação por centrifugação

---

	Concentração ótima de zircônio*		
	cloreto	nitrato	hidróxido
Vinhaça mista	0.8	0.8	1.0
Vinhaça de aguardente	1.2	1.2	1.4
Lixívia fraca	2.0	2.0	4.0

---

\* em g de zircônio por 100 ml de efluente .

Com base nos resultados expressos na Tabela 9 e observando a Figura 10 (vinhaça mista), é possível dizer que hidróxido foi mais eficiente na concentração de glicerol que nitrato e este mais que cloreto.

Para vinhaça de aguardente (Tabela 10, Figura 11), com a concentração de 1.2 g de zircônio por 100 ml, nitrato foi mais eficiente na concentração de glicerol que hidróxido ; nas demais concentrações testadas, hidróxido foi mais eficiente que nitrato ; em todos os casos, cloreto foi o menos eficiente dos três.

Em lixívia fraca (Tabela 11, Figura 12), nitrato foi mais eficiente na concentração de glicerol que hidróxido nas concentrações de: 1.0; 2.0; 3.0 e 6.0 g/100 ml; nas concentrações de 4.0 e 5.0 g/100 ml, hidróxido foi mais eficiente que nitrato. Cloreto foi o menos eficiente na concentração de glicerol.

A escolha entre um composto e outro (nitrato ou hidróxido), no caso de vinhaça de aguardente, exige a discussão de fatores econômicos. A obtenção de nitrato a partir de hidróxido de zircônio implica na adição de  $\text{HNO}_3$  ao mesmo e conseqüentemente no aumento do consumo de soda para elevação do pH até o ótimo de precipitação do complexo. Escolhendo hidróxido, é preciso utilizar uma concentração de zircônio maior que a utilizada com nitrato, porém esta escolha eliminaria a adição de  $\text{HNO}_3$  e o consumo adicional de soda. Além disso, com a solubilização do precipitado o zircônio se desliga do glicerol e provavelmente poderá ser recuperado nas etapas de isolamento do glicerol sendo então reaproveitado.

A perda de zircônio no sobrenadante (%) apresentou uma mesma tendência para os três compostos de zircônio e com todos os efluentes estudados, isto é, com o aumento da concentração de zircônio este torna-se menos solúvel precipitando junto com o complexo e arrastando consigo zircônio solúvel não complexado. Em resumo, quanto maior a concentração de zircônio, menor a perda do mesmo no sobrenadante.

Quanto à recuperação de glicerol, esta é maior com o aumento da concentração de zircônio. Como os experimentos foram conduzidos a pH 9.0 e o precipitado foi separado por centrifugação, cabe aqui as mesmas considerações feitas em IV.4.1. sobre as características dos precipitados formados pelo uso dos diferentes compostos de zircônio. Embora o uso de cloreto pareça melhor que o de nitrato e hidróxido, o glicerol contido no precipitado de cloreto está mais diluído que o contido nos outros.

O teste "t" de student que avalia a correlação entre as variáveis (Tabela 36, Anexo 3), mostrou que, para os três compostos de zircônio e com os efluentes estudados, existe correlação a diferentes níveis de significância entre as variáveis:

- concentração de zircônio (cz) e % de precipitado (P);
- cz e % de glicerol recuperado (GR);
- cz e perda de zircônio (Zr);
- P e GR;
- P e Zr;

Além disso, o teste mostrou a existência de correlação entre:

vinhaça mista- cz e CG (cloreto, nitrato e hidróxido)  
P e CG (cloreto, nitrato e hidróxido)  
GR e CG (nitrato e hidróxido)  
GR e Zr (nitrato e hidróxido)  
CG e ZR (cloreto, nitrato e hidróxido)

vinhaça de aguardente- GR e CG (nitrato e hidróxido)  
GR e Zr (cloreto, nitrato e hidróxido)

lixívia fraca- cz e CG (hidróxido)  
GR e CG (hidróxido)  
CG e ZR (cloreto)

#### IV.4.2.2. Decantação Natural

Nos testes preliminares para determinação do tempo ótimo de decantação, quando retirou-se amostras de sobrenadante a cada 30 min, verificou-se que este tempo está entre 2 e 4 horas.

Os resultados dos ensaios realizados a uma concentração fixa de zircônio\* (na forma de hidróxido) a quatro tempos de decantação (1, 2, 3 e 4 horas) são mostrados na Tabela 13. A Figura 13 mostra o comportamento do fator de concentração em função da variação no tempo de decantação.

A partir dos dados da Tabela 13 e do valor de F calculado através de análise de variância (Anexo 2), observa-se que existe diferença significativa a nível de 1% entre os 4 tempos de decantação. Diferença esta que também é notada na Figura 13. Avaliando-se a média dos resultados de  $f$ , com base no teste de Tukey (Tabela 34, Anexo 2), é possível dizer que não existe diferença significativa entre os tempos: 1 e 2h ; 3 e 4h. Então, pela maior média, o melhor tempo de decantação foi 3 h.

Pelo teste "t" (Tabela 39, Anexo 3), há correlação entre as variáveis:

- tempo de decantação (t) e % de glicerol recuperado (GR);
- t e conc. de glicerol no precipitado (CG);
- t e % perda de zircônio no sobrenadante (Zr);
- % de precipitado (P) e GR;
- P e CG;
- GR e CG;
- GR e Zr.



TABELA 13. Média dos resultados obtidos a partir da variação nos tempos de decantação com vinhaça mista\*\*

Tempo (h)	Precipitado formado (%)	Glicerol Recuperado (%)	Conc. de Glicerol no Precipitado ( g/100g )	f***	Perda de Zircônio no Sobrenadante ( % )
1	3.81	13.9	1.72	3.66a	2.6
2	3.81	16.0	1.97	4.19a	2.2
3	3.66	17.4	2.23	4.74b	2.3
4	3.66	17.6	2.25	4.78b	1.8

\* concentração de zircônio: 0.8 g/100 ml

\*\* conc. original de glicerol na vinhaça: 0.47 g/100 ml

\*\*\* f= fator de concentração de glicerol

pH= 9.0

Temperatura= 80 C

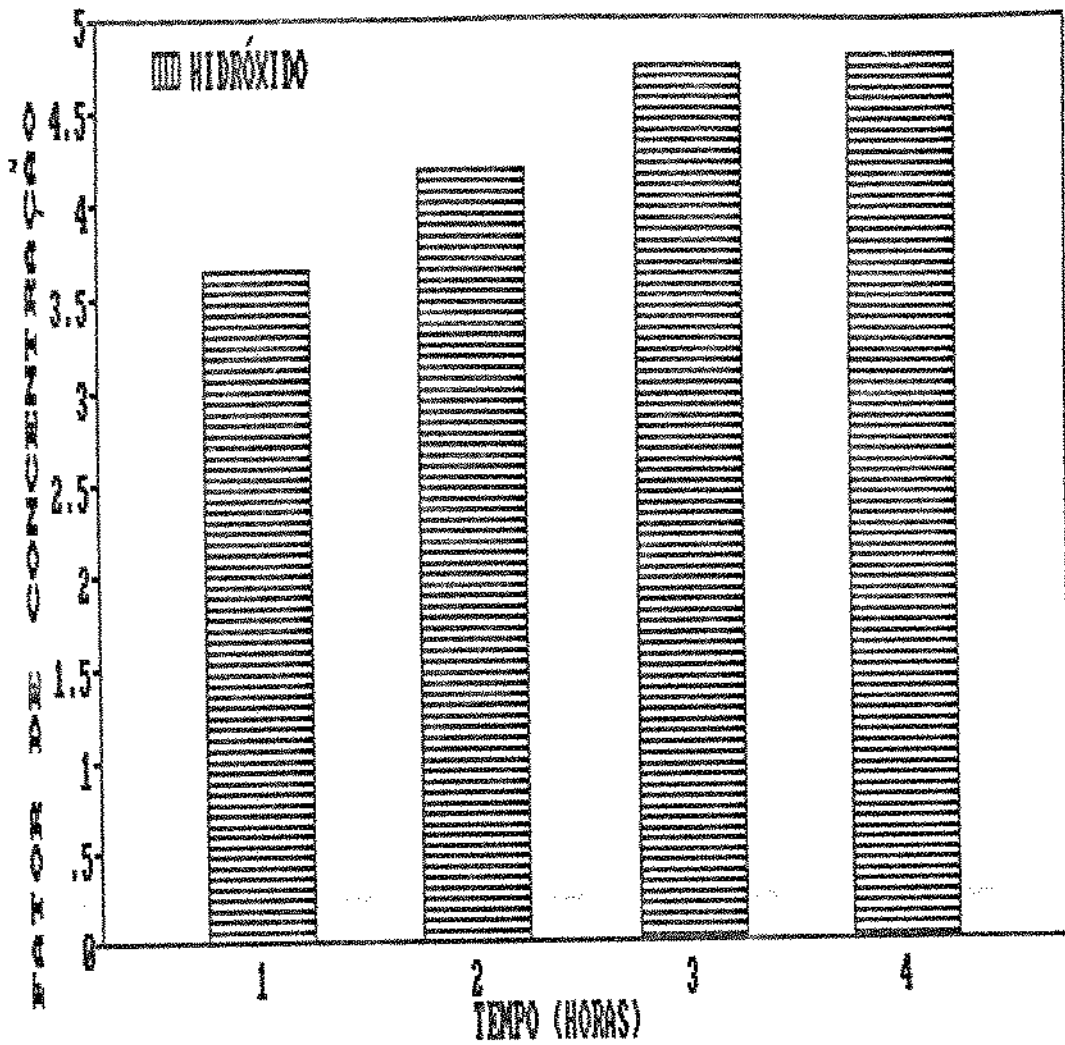


FIGURA 13. Comportamento do fator de concentração de glicerol (f) em função do tempo de decantação, com vinhaça mista de álcool carburante e separação por decantação  
 pH 9.0  
 Temperatura 80°C

As médias dos resultados dos ensaios de decantação para um tempo de 3h a diferentes concentrações de zircônio na forma de cloreto, nitrato e hidróxido, empregando vinhaça mista, vinhaça de aguardente e lixívia fraca são mostrados nas Tabelas 14, 15 e 16.

O comportamento do fator de concentração de glicerol (f) em função da variação na concentração de zircônio para os três compostos de zircônio é mostrado nas Figuras 14, 15 e 16 com vinhaça mista, vinhaça de aguardente e lixívia fraca e um tempo de decantação de 3h.

De acordo com os dados das Tabelas 14, 15 e 16, e pelos valores de F calculados através da análise de variância (Tabela 24, Anexo 2), observa-se que existe diferença significativa a nível de 1%, entre os fatores de concentração de glicerol (f) a diferentes concentrações de zircônio, para os três compostos de zircônio e com os efluentes estudados.

Baseando-se no teste de Tukey realizado entre as médias dos fatores de concentração (f) para vinhaça mista (Tabela 29 Anexo 2), é possível dizer que não existe diferença significativa entre as seguintes concentrações de zircônio (g/100ml):

para cloreto- 0.8 e 1.0; 0.8 e 1.2; 0.8 e 1.6; 0.8 e 3.2; 1.0 e 1.2; 1.2 e 1.6; 1.2 e 2.0; 1.2 e 3.2; 1.6 e 3.2; .

para nitrato- 0.8 e 1.0; 0.8 e 1.2; 1.0 e 1.2; 1.2 e 1.6; 1.2 e 3.2; 1.6 e 2.0; 1.6 e 3.2; 2.0 e 3.2; .

para hidróxido- 0.8 e 1.0; 1.6 e 2.0; 1.6 e 3.2.

TABELA 14 - Média do resultados obtidos a partir da variação na concentração de zircônio com vinhaça mista\* e separação por decantação

Composto de Zircônio	Conc. de Zircônio (g/100ml)	Precipitado formado ( % )	Glicerol Recuperado ( % )	Conc. de Glicerol no Precipitado ( g/100g )	Perda de Zircônio no f. sobrenadante ( % )
Cloreto	0.8	30.14	48.6	0.59	1.64a 0.31
	1.0	31.45	51.0	0.59	1.64a 0.22
	1.2	32.15	53.8	0.61	1.69a 0.15
	1.6	35.73	60.9	0.62	1.72a 0.08
	2.0	39.23	71.4	0.66	1.83b 0.05
	3.2	55.47	89.5	0.59	1.64a 0.03
Nitrato	0.8	22.37	38.2	0.62	1.72a 0.41
	1.0	23.08	40.0	0.63	1.75a 0.29
	1.2	23.78	46.1	0.71	1.97a 0.25
	1.6	25.90	57.0	0.80	2.22b 0.16
	2.0	29.45	69.0	0.85	2.36b 0.05
	3.2	38.57	80.2	0.76	2.11b 0.03
Hidróxido	0.8	3.66	18.4	2.23	6.19a 1.25
	1.0	3.81	22.6	2.63	6.19a 0.88
	1.2	4.31	27.6	2.85	7.92b 0.56
	1.6	4.88	36.1	3.29	9.14c,d 0.30
	2.0	5.90	46.6	3.51	9.75d 0.15
	3.2	10.00	69.8	3.10	8.61c 0.08

\* A conc. original de glicerol na vinhaça utilizada nos experimentos foi de 0.36 g/100 ml.

pH = 9.0

Temperatura = 80 C

tempo de decantação = 3h

TABELA 15 - Média dos resultados obtidos a partir da variação na concentração de zircônio com vinhaça de aguardente\* e separação por decantação

Composto de Zircônio	Conc. de Zircônio (g/100ml)	Precipitado formado ( % )	Glicerol Recuperado ( % )	Conc. de Glicerol no Precipitado ( g/100g )	f	Perda de Zircônio no Sobrenadante ( % )
Cloreto	0.8	27.05	46.0	0.93	1.69a	0.37
	1.0	28.67	49.0	0.93	1.69a	0.22
	1.2	30.87	54.3	0.96	1.75a	0.15
	1.4	33.70	61.0	0.99	1.80a	0.10
	1.6	36.57	70.2	1.05	1.91b	0.08
	2.0	51.52	87.6	0.93	1.69a	0.05
Nitrato	0.8	18.98	34.0	0.99	1.80a	0.46
	1.0	22.82	42.0	1.00	1.82a	0.33
	1.2	24.90	50.8	1.11	2.02b	0.24
	1.4	23.48	54.0	1.26	2.29d	0.16
	1.6	27.35	67.0	1.34	2.44e	0.10
	2.0	34.40	75.0	1.19	2.16c	0.06
Hidróxido	0.8	4.78	28.2	3.22	5.85a	0.88
	1.0	5.00	32.0	3.50	6.36b	0.63
	1.2	5.23	41.8	4.37	7.95c	0.42
	1.4	5.48	46.0	4.59	8.35d	0.36
	1.6	6.62	58.3	4.81	8.75e	0.34
	2.0	11.30	87.0	4.21	7.65c	0.23

\* conc. original de glicerol na vinhaça: 0.55 g/100 ml

pH = 9.0

Temperatura = 80 C

tempo de decantação = 3h

TABELA 16 - Média dos resultados obtidos a partir da variação na concentração de zircônio, com lixívia fraca\* e separação por decantação

Composto de Zircônio	Conc. de Zircônio (g/100ml)	Precipitado formado ( % )	Glicerol Recuperado ( % )	Conc. de Glicerol no Precipitado (g/100g)	f	Perda de Zircônio no Sobrenadante ( % )
Cloreto	1.0	36.78	31.2	2.00	0.85a	0.73
	2.0	37.60	47.0	2.95	1.25e	0.18
	3.0	46.31	52.0	2.65	1.12d	0.09
	4.0	55.19	58.0	2.48	1.05c,d	0.04
	5.0	65.79	63.0	2.26	0.96d,c	0.02
	6.0	77.00	70.8	2.17	0.92a,b	0.01
Nitrato	1.0	27.29	29.2	2.53	1.07a	0.83
	2.0	28.30	45.0	3.76	1.59d	0.20
	3.0	35.40	50.9	3.40	1.44c	0.12
	4.0	41.51	56.0	3.19	1.35c	0.06
	5.0	50.83	61.9	2.88	1.22b	0.04
	6.0	58.52	67.8	2.74	1.16a,b	0.02
Hidróxido	1.0	6.27	22.3	8.36	3.56a	0.95
	2.0	6.41	33.0	12.22	5.20f	0.34
	3.0	9.94	47.0	11.11	4.73e	0.14
	4.0	13.60	59.5	10.40	4.43d	0.09
	5.0	16.36	65.8	9.45	4.02c	0.05
	6.0	19.30	73.6	9.10	3.87b	0.03

\* A conc. original de glicerol na lixívia utilizada nos experimentos com cloreto e nitrato foi de 2.36 g/100 ml, com hidróxido foi de 2.35 g/100 ml.  
pH = 9.0

Temperatura = 80 C

tempo de decantação = 3h

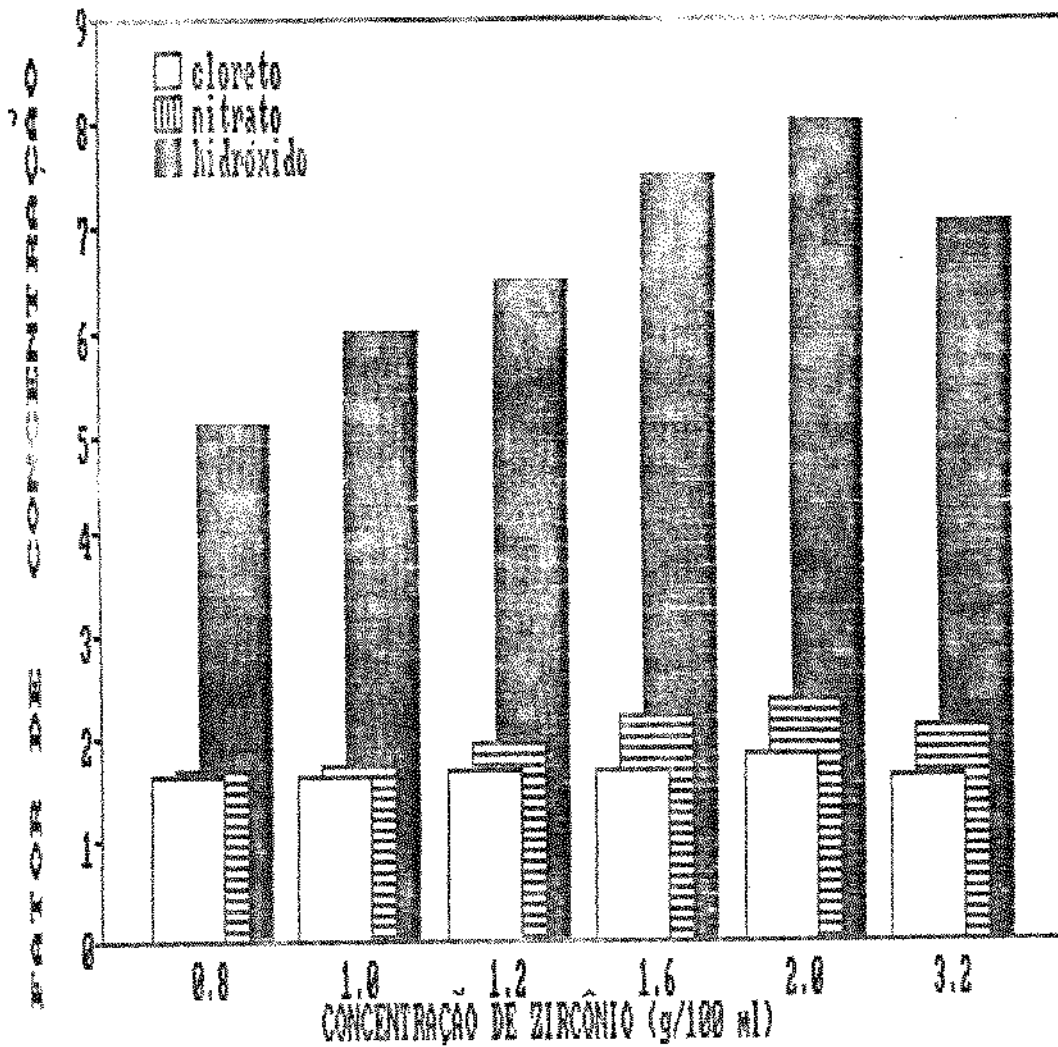


FIGURA 14. Comportamento do fator de concentração de glicerol (f) em função da variação na concentração de zircônio, com vinhaça mista de álcool carburante e separação por decantação  
 pH 9.0  
 Temperatura 80°C

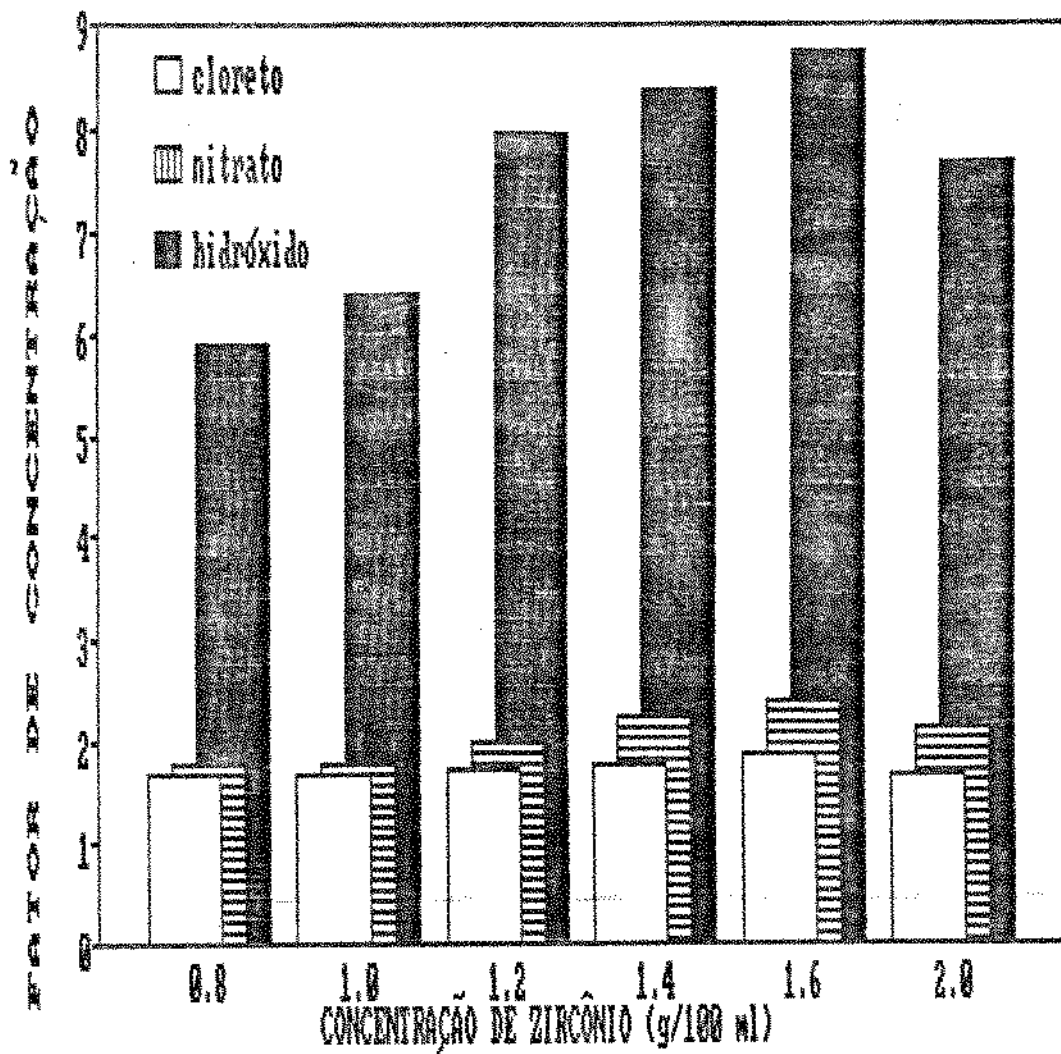


FIGURA 15. Comportamento do fator de concentração de glicérol ( $f$ ) em função da variação na concentração de zircônio, com vinhaça de aguardente e separação por decantação  
 pH 9.0  
 Temperatura 80°C



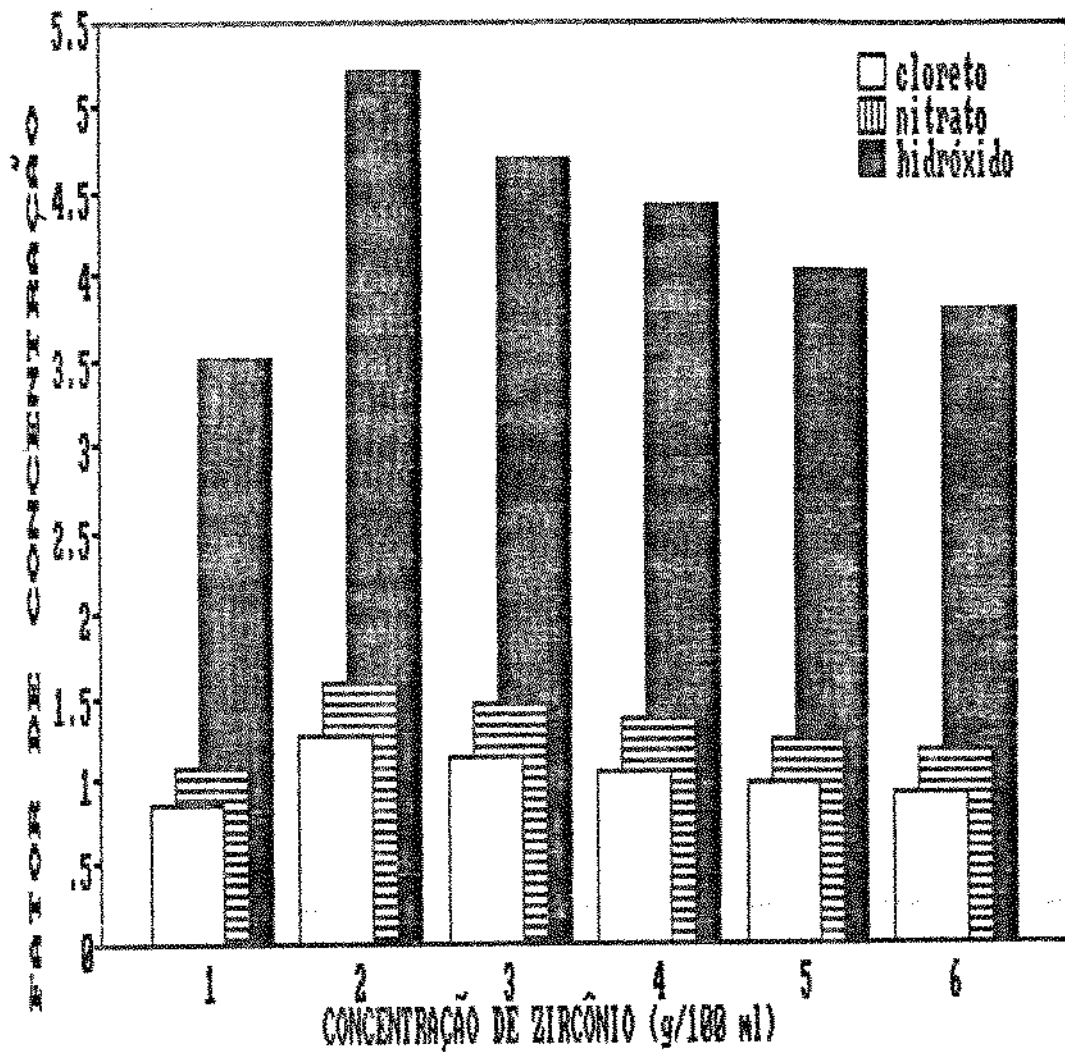


FIGURA 16. Comportamento do fator de concentração de glicérol ( $f$ ) em função da variação na concentração de zircônio, com lixívia fraca e separação por decantação  
 pH 9.0  
 Temperatura 60°C

Com vinhaça de aguardente (Tabela 30, Anexo 2), não há diferença significativa entre as seguintes concentrações de zircônio (g/100ml) :

para cloreto- 0.8 e 1.0; 0.8 e 1.2; 1.0 e 1.2; 1.0 e 2.0; 1.0 e 1.4; 1.2 e 2.0;

para nitrato- 0.8 e 1.0;

para hidróxido- 0.8 e 1.0; 1.0 e 1.2; 1.4 e 1.6;

Com lixívia fraca (Tabela 31, Anexo 2), não há diferença significativa entre as seguintes concentrações de zircônio (g/100ml) :

para cloreto- 1.0 e 6.0; 5.0 e 6.0;

para nitrato- 1.0 e 6.0; 3.0 e 4.0; 5.0 e 6.0;

para hidróxido- há diferença significativa a nível de 1% entre todas as concentrações, com exceção das conc. 5.0 e 6.0 que ocorre a nível de 5%.

A Tabela 17 resume os melhores resultados de concentração de zircônio, com base nas maiores médias, após a análise de variância dos dados médios de f .

Com base nos resultados expressos nas Tabelas 14, 15 e 16 e observando as Figuras 14, 15 e 16 , é possível dizer que hidróxido foi mais eficiente na concentração de glicerol que nitrato e este mais que cloreto para os três efluentes estudados. Este resultado pode ser explicado através de observações das características dos precipitados formados, já citadas em IV.4.1., p.62.

A Tabela 18 mostra a composição média aproximada dos precipitados formados a pH 9.0 e separado por decantação, calculada como em IV.4.1., p.62 e 63. Os dados expressos na Tabela 18

referem-se aos experimentos com as seguintes concentrações de zircônio (g/100ml) adicionadas : 0.8 (vinhaça mista); 1.2 (vinhaça de aguardente) e 2.0 (lixívia fraca), para posterior comparação com os dados da Tabela 8.

TABELA 17. Concentração ótima de zircônio para precipitação de glicerol através da complexação com zircônio e separação por decantação

	Concentração ótima de zircônio*		
	cloreto	nitrato	hidróxido
Vinhaça mista	1.6	1.6	1.6
Vinhaça de aguardente	1.6	1.6	1.6
Lixívia fraca	2.0	2.0	2.0

\* em g de zircônio por 100 ml de efluente

TABELA 18. Composição média aproximada dos precipitados formados a pH 9.0 e separados por decantação

	Umidade	Zircônio*	Glicerol*	Z/G**	Outros* Componentes
	(%)	(%)	(%)		(%)
<b>Vinhaça mista</b>					
cloreto	92.0	33.2	7.4	4.50	59.4
nitrate	91.2	40.6	7.1	5.70	75.0
hidróxido	40.0	36.4	3.7	9.80	59.9
cz*** = 0.8					
<b>Vinhaça de aguardente</b>					
cloreto	91.8	47.4	11.7	4.10	40.9
nitrate	90.7	51.8	11.9	4.40	36.3
hidróxido	39.5	37.9	7.2	5.30	54.9
cz*** = 1.2					
<b>Lixívia fraca</b>					
cloreto	76.0	22.2	12.3	1.80	65.5
nitrate	72.0	25.5	13.6	1.90	60.9
hidróxido	34.5	47.6	18.7	2.50	33.7

\* na base seca

\*\* Z/G = % Zircônio/% Glicerol

\*\*\* conc. de zircônio adicionada (g/100ml)

As médias dos resultados de composição dos precipitados formados (Tabela 18), principalmente a umidade, confirmam que o glicerol contido nos precipitados de cloreto e nitrato está muito diluído. A relação Z/G, que reflete a interferência de outros componentes na formação do complexo glicerol-zircônio, mostra que é preciso uma quantidade de zircônio quase duas vezes maior para as vinhaças que para lixívia. Este comportamento coincide com o observado nos precipitados obtidos por centrifugação.

A perda de zircônio no sobrenadante (%) apresentou uma mesma tendência para os três compostos de zircônio e com todos os efluentes estudados, isto é, com o aumento da concentração de zircônio este torna-se menos solúvel precipitando junto com o complexo e arrastando consigo zircônio solúvel não complexado. Em resumo, quanto maior a concentração de zircônio, menor a perda do mesmo no sobrenadante.

Quanto à recuperação de glicerol, esta é maior com o aumento da concentração de zircônio. Embora o uso de cloreto pareça melhor que o de nitrato e hidróxido, o glicerol contido no precipitado de cloreto está mais diluído que o contido nos outros. Esta observação está confirmada pelos dados de umidade do precipitado contidos na Tabela 18.

O teste "t" de student que avalia a correlação entre as variáveis (Tabela 37, Anexo 3), mostrou que existe correlação a diferentes níveis de significância, para os três compostos de zircônio e com os efluentes estudados, entre as variáveis:

- concentração de zircônio (cz) e % de precipitado (P);
- cz e % de glicerol recuperado (GR);

- cz e perda de zircônio (Zr);
- P e GR;
- P e Zr;
- GR e Zr;.

Além disso, o teste mostrou a existência de correlação entre:

vinhaça mista- cz e CG (nitrato e hidróxido)  
 GR e CG (nitrato e hidróxido)  
 CG e ZR (nitrato e hidróxido)

vinhaça de aguardente- cz e CG (nitrato e hidróxido)  
 GR e CG (nitrato )  
 CG e Zr (nitrato e hidróxido)

#### IV.4.3. Avaliação dos processos de separação de precipitado

As Figuras 17, 18 e 19 mostram a influência dos processos de separação de precipitado sobre o comportamento do fator de concentração de glicerol (f) para os diferentes compostos de zircônio (cloreto, nitrato e hidróxido). Os valores de f graficados são os obtidos nas concentrações ótimas de zircônio para cada efluente segundo os resultados dos itens IV.4.2.1 e IV.4.2.2.

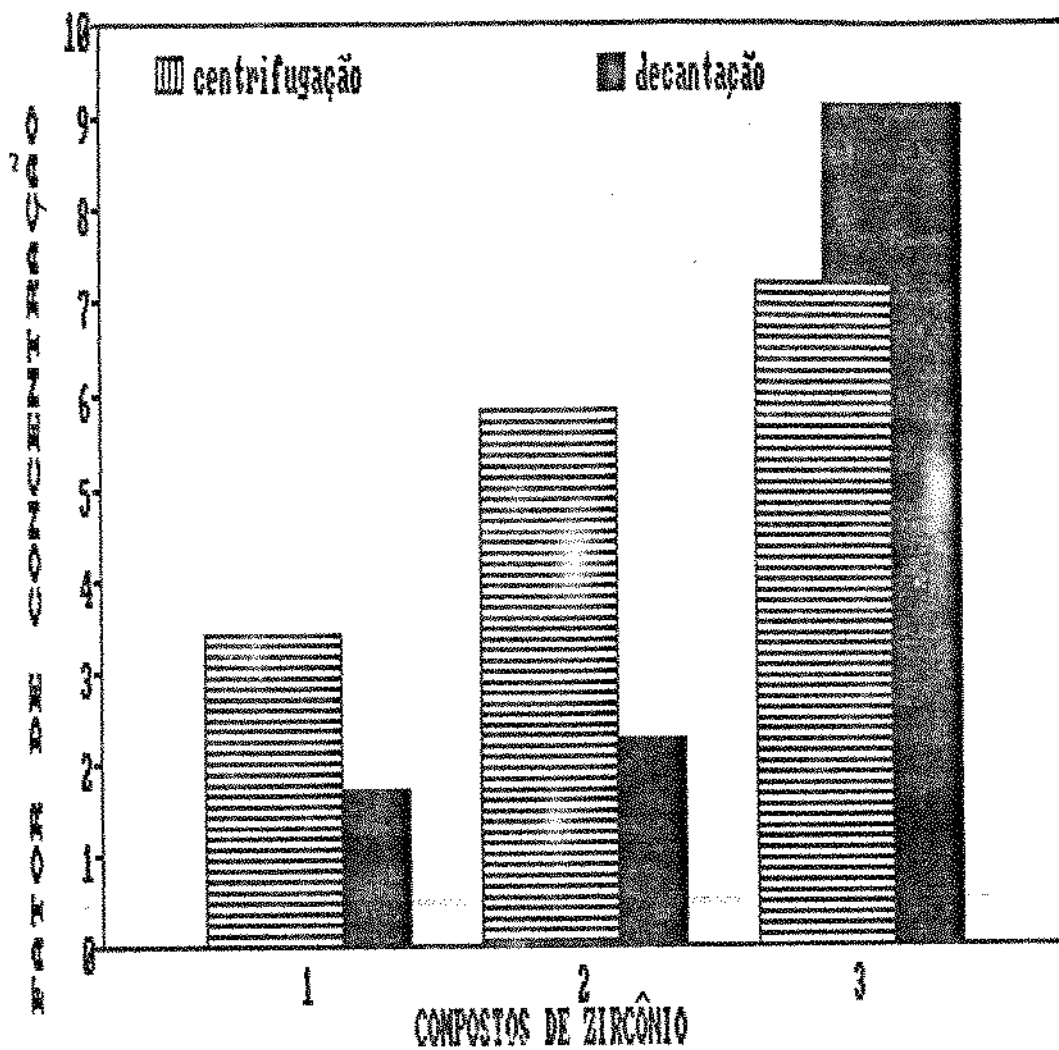


FIGURA 17. Influência dos processos de separação de precipitado no comportamento do fator de concentração de glicerol (f), para diferentes compostos de zircônio \* e com vinhaça mista.  
 \* 1. cloreto; 2. nitrato; 3. hidróxido

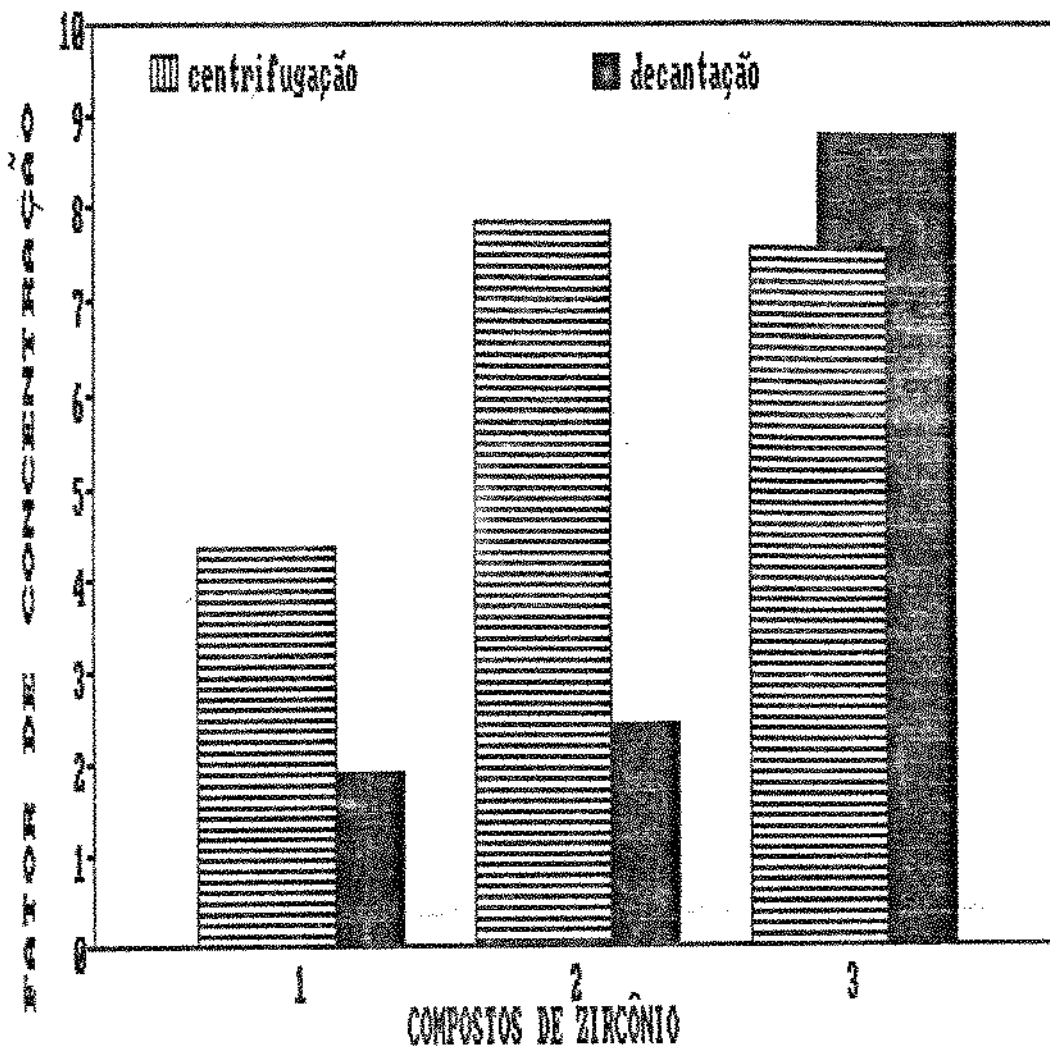


FIGURA 18. Influência dos processos de separação de precipitado no comportamento do fator de concentração de glicerol (f), para diferentes compostos de zircônio \* e com vinhaça de aguardente.

\* 1. cloreto; 2. nitrato; 3. hidróxido



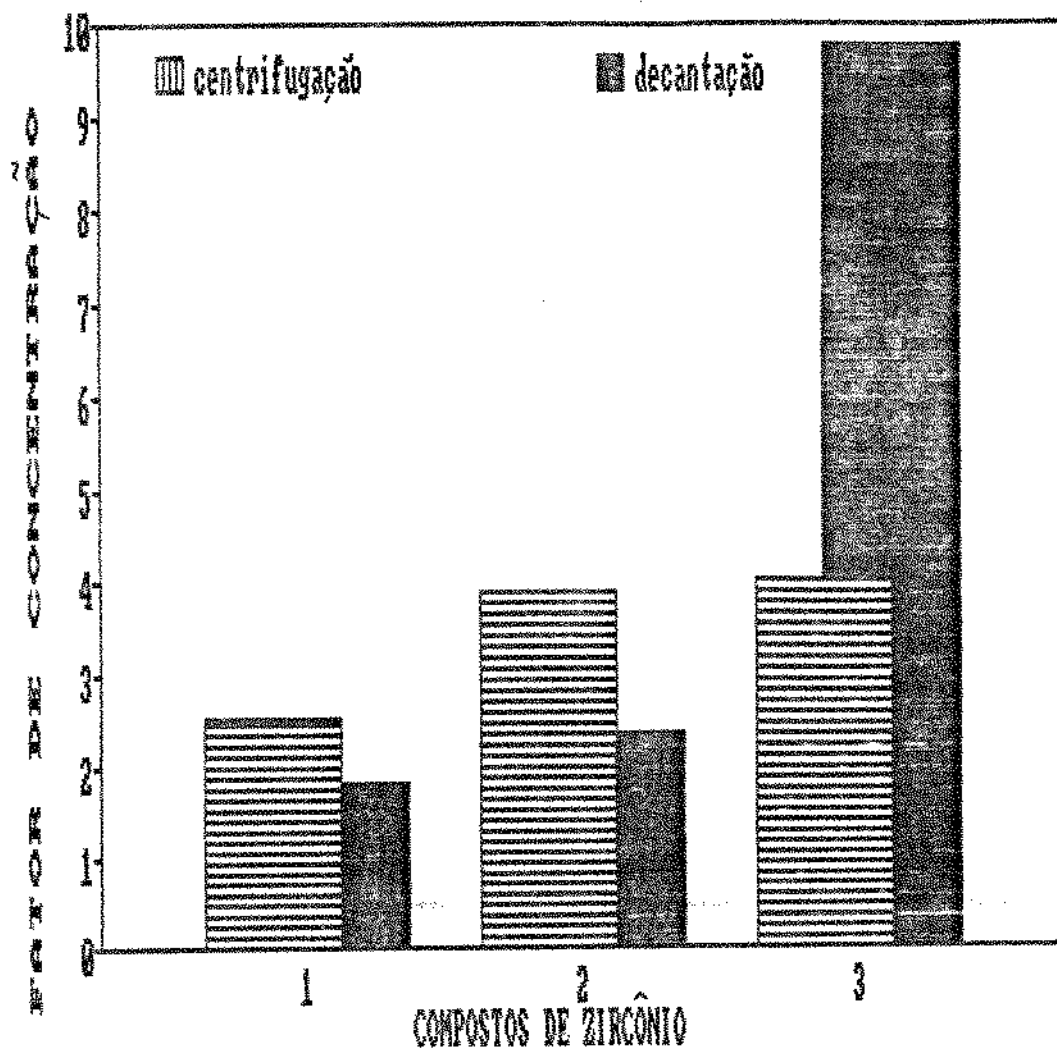


FIGURA 19. Influência dos processos de separação de precipitado no comportamento do fator de concentração de glicerol (f), para diferentes compostos de zircônio \* e com lixívia fraca.

\* 1. cloreto; 2. nitrato; 3. hidróxido

De acordo com as Figuras 17,18 e 19, nota-se que para os três efluentes estudados, o processo de separação de precipitado mais eficiente foi a centrifugação com o uso de cloreto e nitrato, enquanto que com o uso de hidróxido foi a decantação.

A influência dos processos de separação de precipitado está relacionada com as características dos mesmos. Como já foi dito, o precipitado formado pelo uso de hidróxido apresenta características favoráveis à decantação (boa compactação e pouca retenção de sobrenadante), o que não ocorre com os formados com cloreto e nitrato.

#### IV.4.4. Estudo do efeito da concentração de zircônio e avaliação dos processos de separação de precipitado para vinhaca mista pré-concentrada

Os experimentos foram conduzidos a pH 9.0 conforme resultados obtidos em IV.4.1.

O composto de zircônio empregado nos experimentos foi o hidróxido, pois este se mostrou mais eficiente na concentração de glicerol no precipitado (Figuras 10,14 e 17).

A Tabela 19 mostra os resultados dos experimentos a diferentes concentrações de zircônio na forma de hidróxido, usando centrifugação e decantação como processos de separação de precipitado.

TABELA 19 - Média dos resultados obtidos a partir da variação na concentração de zircônio na forma de hidróxido com vinhaça mista pré-concentrada com conc. original de glicerol de 1.98 g/100 ml

Processo de Separação	Conc. de Zircônio (g/100ml)	Precipitado formado (%)	Glicerol Recuperado (%)	Conc. de Glicerol no Precipitado (g/100g)	f	Perda de Zircônio no Sobrenadante (%)
Centrifugação	1.0	9.87	20.0	4.00	2.02a	0.80
	2.0	11.75	38.0	6.40	3.23b,c	0.24
	3.0	14.80	49.1	6.56	3.31c	0.12
	4.0	16.66	68.3	8.11	4.10d	0.05
	5.0	21.97	70.5	6.35	3.21b	0.03
	6.0	24.30	74.3	6.05	3.06b	0.03
Decantação	1.0	6.27	21.7	6.85	3.46b	0.92
	2.0	7.08	36.1	10.09	5.10d	0.32
	3.0	9.08	39.7	8.65	4.37c	0.13
	4.0	12.62	44.0	6.90	3.48b	0.09
	5.0	16.58	52.7	6.29	3.18a	0.04
	6.0	22.00	69.3	6.23	3.15a	0.03

pH = 9.0

Temperatura = 80 C

O comportamento do fator de concentração de glicerol (f) em função da variação na concentração de zircônio na forma de hidróxido é apresentado na Figura 20 para centrifugação e decantação.

De acordo com os dados da Tabela 19 e pelos valores de F calculados através da análise de variância (Tabela 24, Anexo 2), observa-se que existe diferença significativa a nível de 1%, entre os fatores de concentração de glicerol (f) a diferentes concentrações de zircônio, para os dois processos de separação.

Baseando-se no teste de Tukey (Tabelas 32 e 33, Anexo 2) realizado entre as médias dos fatores de concentração (f), é possível dizer que não existe diferença significativa entre as seguintes concentrações de zircônio (g/100ml):

centrifugação- 2.0 e 5.0; 2.0 e 6.0; 3.0 e 5.0; 5.0 e 6.0;  
decantação- 1.0 e 4.0; 5.0 e 6.0;

Portanto, as concentrações de zircônio mais eficientes na concentração de glicerol foram: 4.0 g/100ml para centrifugação e 2.0 g/100ml para decantação.

Quanto à recuperação de glicerol e à perda de zircônio no sobrenadante, o comportamento observado foi o mesmo obtido com os outros efluentes estudados anteriormente.

Observando a Figura 20, nota-se que a decantação foi mais eficiente na concentração de glicerol que a centrifugação. Além disso, a concentração ótima de zircônio foi menor para decantação que para centrifugação.

A vinhaça tratada com zircônio depois da separação (precipitado) possui uma concentração de glicerol de cerca de 10%

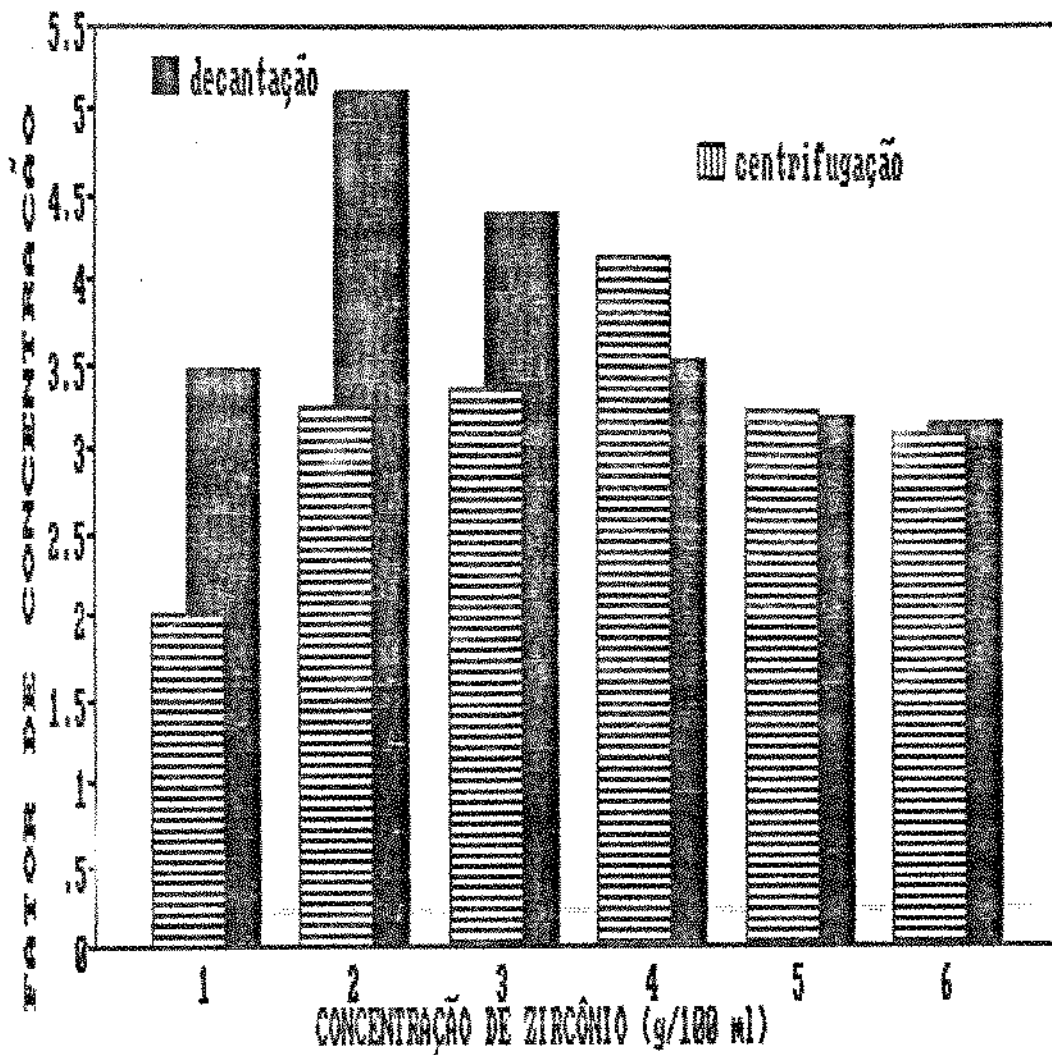


FIGURA 20. Comportamento do fator de concentração de glicérol ( $f$ ) em função da variação na concentração de zircônio para diferentes processos de separação de precipitado, com vinhaça mista de álcool carburante pré-concentrada pH 9.0  
 Temperatura 80°C

e por atingir este nível de concentração poderia ser encaminhada para as etapas de evaporação e destilação conforme processo já utilizado pelas indústrias de sabão (GUTMANN,1990). A possibilidade de utilização deste processo ficar restrito somente às destilarias que empregam um sistema de aquecimento indireto das colunas de destilação, seria interessante porque não acarretaria um aumento na oferta de glicerol no mercado e portanto não alteraria o preço do mesmo.

O teste "t" de student que avalia a correlação entre as variáveis (Tabela 38, Anexo 3), mostrou que existe correlação a diferentes níveis de significância, para os dois processos de separação de precipitado, entre as variáveis:

- concentração de zircônio (cz) e % de precipitado (P);
- cz e % de glicerol recuperado (GR);
- cz e perda de zircônio (Zr);
- P e GR;
- P e Zr;
- GR e Zr;

Existe correlação a diferentes níveis de significância entre:

- centrifugação- GR e CG; CG e Zr;
- decantação- P e CG

## V. CONCLUSÕES

V.1. O pH ótimo de precipitação do complexo glicerol-zircônio foi pH 9.0, para todos os efluentes estudados. Esta escolha foi feita visando obter a maior concentração de glicerol no precipitado com menor consumo de soda e perda mínima de zircônio no sobrenadante. O complexo forma-se em meio alcalino, porém com a elevação do pH há uma tendência de se perder mais zircônio no sobrenadante.

V.2. O hidróxido de zircônio foi o composto de zircônio mais eficiente na concentração de glicerol no precipitado. Além disso, o uso de cloreto ou nitrato implicou na adição de ácido clorídrico e ácido nítrico respectivamente, o que tornou o meio extremamente ácido precisando assim de uma grande quantidade de soda para levar a mistura ao pH ótimo de precipitação do complexo (pH 9.0), encarecendo o processo.

V.3. No caso de cloreto e nitrato de zircônio, dos processos de separação de precipitado testados, o mais eficiente na concentração de glicerol foi a centrifugação. Porque os precipitados formados com estes compostos de zircônio são de difícil compactação e retêm muito sobrenadante. Nitrato foi mais eficiente que cloreto.

V.4. Usando hidróxido de zircônio, o processo de separação de precipitado mais eficiente foi a decantação natural. Pois o precipitado formado com hidróxido apresentou características favoráveis à decantação: boa compactação e conseqüentemente pouca retenção de sobrenadante. O tempo ótimo de decantação foi de 3 horas

V.5. Para todas os efluentes estudados, o processo desenvolvido e otimizado consistiu de:

- Adição de hidróxido de zircônio aos efluentes, que deveriam estar a aproximadamente 80°C. A vinhaça poderia ser encaminhada ao processo assim que saísse do destilador.

- Adição de soda a 50% até pH de precipitação do complexo (pH 9.0).

- Decantação natural.

- Solubilização do precipitado.

V.6. As concentrações ótimas de zircônio para o processo otimizado especificado em V.5. foram:

- 1.6% (1.6 g de zircônio por 100 ml) para vinhaça mista da produção de álcool carburante e vinhaça de aguardente.

- 2.0% (2.0 g de zircônio por 100 ml) para vinhaça mista pré-concentrada e para lixívia fraca.

V.7. O processo desenvolvido apresentou uma melhor eficiência de concentração para soluções mais diluídas (vinhaça não concentrada) com um  $f$  de 8.0. Para vinhaça pré-concentrada e lixívia fraca esta eficiência foi menor ( $f=5.0$ ).

V.8. A utilização de vinhaça pré-concentrada resultante da aplicação de aquecimento indireto nas colunas de destilação possibilita uma concentração de glicerol no precipitado equivalente à empregada no processo de obtenção de glicerol a partir da saponificação de óleos e gorduras.

V.9. O processo resolveria também o problema da utilização da lixívia fraca que, com a aplicação do mesmo, atingiria um teor de glicerol igual ao da lixívia forte.



## V. I. SUGESTÕES

VI.1. A complexação de glicerol através de precipitação com zircônio em efluentes (vinhaças e lixívia fraca) seria uma alternativa tecnológica para o aproveitamento dos mesmos.

VI.2. O processo de complexação pode ser considerado como uma pré-concentração das vinhaças mista e de aguardente, posteriormente deveria isolar o glicerol do complexo e prosseguir o processo com concentração e destilação. Como o precipitado formado a partir da complexação contém uma alta % de outros componentes (impurezas), a utilização de um processo eficiente de precipitação destas impurezas antes da complexação com zircônio, teoricamente elevaria a concentração de glicerol no precipitado a níveis de 3 a 5 vezes maiores que os obtidos.

VI.3. Em vinhaça mista pré-concentrada no próprio destilador, a complexação é um processo de concentração eficiente. De sua aplicação resulta um precipitado com uma concentração de glicerol de aproximadamente 10%, a qual corresponde àquela empregada pelas indústrias de sabão para obtenção de glicerol.

VI.4. A recuperação do glicerol através da precipitação com zircônio seria mais uma opção para as destilarias de álcool carburante utilizarem a vinhaça, reduzindo o custo de obtenção de etanol.

VI.5. No caso das indústrias de sabão, a lixívia fraca concentrada através de complexação, poderia ser encaminhada diretamente às etapas de evaporação e destilação, como ocorre com a lixívia forte.

IV.6. Além de ser mais eficiente na concentração de glicerol como processo de separação de precipitado, a decantação é um processo mais econômico que a centrifugação. Se o processo de complexação for aplicado a nível industrial, os volumes de vinhaça seriam muito grandes e tornariam inviáveis o uso de centrifugação.

#### IV. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- ALMEIDA LIMA, U. de. Produção de etanol. In: ALMEIDA LIMA, U. de; AQUARONE, E. & BORZANI, W. eds. Tecnologia das fermentações, São Paulo: Edgard Blucher, 1975. Cap. 3, p. 48-68.
- 2- ALTEMBURG, J. Recovery of glycerol. Ger. 467.350, Mar. 12, 1927. Chemical Abstracts, v. 23, n. 3, p. 610, Feb. 1929.
- 3- ALVAREZ, T.N. Cana colhida antes dá menos álcool. Folha de São Paulo, 30 maio 1989, Agrofolha, p. 1, 6.
- 4- A.O.A.C. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis, ed. 14., Arlington, 1984
- 5- BALCAR, F.R. Extraction of glycerol from fermentation residues. U.S. 2.392.569, Jan. 8, 1946. Chemical Abstracts, v. 40, n. 18, p. 5528, Sept. 1946.
- 6- BALCHELDER, G.W. & PETERSON, R.F. Recovery of glycerol. U.S. 2.363.494, Nov. 28, 1944. Chemical Abstracts, v. 39, n. 14, p. 3116, July, 1945.
- 7- BARRETO, R.C.R. Treatment of wastes from ethanol production. Braz. pedido P.I. BR. 8.005.592 (Cl. C 12 F 3 /00), 18 Nov. 1980. Appl. 80/5.592, 03 Sept. 1980. Chemical Abstracts, v. 97, n. 9, p. 502, Ago. 1982.
- 8- BASU, S. & BHOWMICK, D.N. Reverse osmosis for glycerol concentration. J. Oil Technol. Assoc. India, 18(4): 126-130, 1986. Chemical Abstracts, v. 107, n. 20, p. 147, Nov. 1987.
- 9- BAUDOT, J. Treating distillery vinasses. Fr. 834.344, Nov. 17, 1938. Chemical Abstracts, v. 33, n. 10, p. 3964, May 1939.

- 10- BLANCO GOMIS, D.; GUTIERREZ ALVAREZ, M.D.; MANGAS ALONSO, J.J. & NOVAL VALLINA, A. Determination of sugars and alcohols in apple juice and cider by high performance liquid chromatography. *Chromatographia*, v. 25, n. 8, p. 701-706, 1988.
- 11- BRITAIN, E.H.; JOSHNA, W.P. & WHITMARSH, J.M. Glycerol from fermentation slops. U.S. 2.377.306, June 5, 1944. *Chemical Abstracts*, v. 39, n. 17, p. 3878, Sept. 1945.
- 12- COPERSUCAR. Manual de controle operacional de fermentação alcoólica: novos métodos analíticos. Em publicação
- 13- Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler (to the Distillers Co. Ltda). Glycerol. Brit. 505.733; May 16, 1939. *Chemical Abstracts*, v. 33, n. 22, p. 9540, Nov. 1939.
- 14- DU PONT, E.I. de Nemours and Co. Glycerol. Fr. 654.596, May 23, 1928. *Chemical Abstracts*, v. 23, n. 15, p. 3772, Ago. 1929.
- 15- FIERMAN, N. Zirconium. *The Elements*. 6<sup>th</sup> ed., New York: Howel, 1962. p. B-147.
- 16- FINGUERUT, J.; LUCREDI, H.A.; FURCO, M.A.; ALTOMARI, R. & ROSSEL, C.E.V. Controle operacional da fermentação. *Boletim Técnico Copersucar*, v. 38, p. 19-23, 1987.
- 17- FINGUERUT, J.; LUCREDI, H.A.; LEIMER, K.H. & ROSSEL, C.E.V. Estequiometria da fermentação alcoólica a partir de caldo de cana. *Boletim Técnico Copersucar*, v. 33, p. 45-48, 1985.
- 18- FRAYNE, R.F. Direct analysis of the major organic components in grape must and wine using high performance chromatography. *Am. J. Enol. Vitic.*, v. 37, n. 4, p. 281-287, 1986.
- 19- GENTIL, L.V. Vinhaça-Um assunto controvertido. *A Granja*, n. 372, p. 76-78, 1979.

- 20- GLÓRIA, N.A.; SANTA MARIA, A.G. & BIAGI, E. Composição dos resíduos de usina de açúcar e destilarias. *Brasil Açucareiro*, v. 81, n. 6, p. 78-87, 1973.
- 21- GREEN, D.E. Colorimetric microdetermination of zirconium. *Analytical Chemistry*, v. 20, n. 4, p. 370-372, 1948.
- 22- GRIEISBACH, R. & WEISS, H. Recovery of glycerol. *Ger. 501.110*, Mar. 16, 1928. *Chemical Abstracts*, v. 24, n. 17, p. 4650, Sept. 1930.
- 23- GUTMANN, A. Indústrias Gessy Lever. *Comunicação Pessoal*. Set. 1990.
- 24- HODGE, H.M. & HILDEBRANT, F.M. Alcoholic fermentation of molasses. In: UNDERKOFER, L.A. & HICKEY, R.J. eds. *Industrial Fermentations*. New York: Chemical Publishing. Cap. 3, p. 73-94, 1954.
- 25- KALLE, G.P. & NAIK, S.C. Continuous fed batch vacuum fermentation system for glycerol from molasses by the sulfite process. *J. Ferment. Technol.*, v. 63, n. 4, p. 411-414, 1985.
- 26- KALLE, G.P. & NAIK, S.C. Effect of controlled aeration on glycerol production in a sulfite process by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 24, p. 1173-1175, 1987.
- 27- KALLE, G.P.; NAIK, S.C. & LASHKARI, B.Z. Improved glycerol production from cane molasses by the sulfite process with vacuum or continuous carbon dioxide sparging during fermentation. *J. Ferment. Technol.*, v. 63, n. 3, p. 231-237, 1985.

- 28- KAMPEN, W.H. Process and apparatus for isolating glycerol, succinic acid and free flowing distiller's dry grain and solubles from vinasse. U.S. Appl. 136, p. 415. 22 Dez. 1987. Chemical Abstracts, v. 112, n. 11, p. 618, Mar. 1990.
- 29- KRETZSCHMAR, H. Aprovechamiento de las vinazas. In: Levaduras y alcoholes y otros productos de la fermentation. Barcelona: Reverté, 1961 p. 464-481.
- 30- LLANES, H.P. Fermentación alcohólica. In: Fabricación del Alcohol - Barcelona: Salvat, 1956, p.85-122.
- 31- MAIORELLA, B.L.; BLANCH, H.W. & WILKE, C.R. Distillery effluent treatment and by-products recovery. Process Biochemistry, v. 18, n. 4, p. 5-8, 12, 1983.
- 32- MARILLER, C. Glycerol from vinasses. Fr. 829, p. 539, June 29, 1938. Chemical Abstracts, v. 33, n. 3, p. 1088, Feb. 1939.
- 33- MÉTODO NGD H 22. Determinazione del glicerolo mediante analisi gascromatografica. La Rivista delle Sostanze Grasse. v. 64, n. 11, p. 497-498, 1987.
- 34- MNOOKIN, N.M. Recovery of glycerol from aqueous solutions. U.S. 2.194.665; Mar. 26. Chemical Abstracts, v. 34, n. 14, p.4858, July 1940.
- 35- MONACO, L.C.; SILVA, J.C.T.; GUIDI, A.C.; REZENDE, R.B. de; BERMEK H.A. & RODELLA, A.A. Novas tecnologias de produção de álcool com redução do volume de vinhaça. In: I Seminário de Tecnologia Industrial de Produção de Álcool, 1., 1985, Brasília: MIC/STI, 1985. p. 576-625.
- 36- MONTEIRO, C.E. Brazilian experience with the disposal of waste water from the cane sugar and alcohol industry. Process Biochemistry, v. 10, n. 9, p. 33-41, 1975.

- 37- MORAWSKI, J. DINCER, A.K. & ILVIE, K. Uses of HPLC in alcoholic beverage and ethanol processing. *Food Technology*, v. 37, n. 6, p. 57-60, 1983.
- 38- National Maize Products Limited. Recovering glycerol from fermentation residues. Fr. 843.074; June 26, 1939. *Chemical Abstracts*, v. 34, n. 18, p. 6408, Sept. 1940.
- 39- National Maize Products Limited. Glycerol. Brit. 513.595; Oct. 17, 1939. *Chemical Abstracts*, v. 35, n. 7, p. 2272, Apr. 1941.
- 40- O' MAHONY, M. Sensory evaluation of food. Statistical methods and procedures. Marcel Dekker, Inc. 1985.
- 41- O PROÁLCOOL deve ser revisto? *Álcool e Açúcar*. n. 32, p. 6-9, 1987.
- 42- DURA, E. Reaction products of yeast fermentations. *Process Biochemistry*, v. 12, n. 3, p. 19-21, 35, 1977.
- 43- PATURAU, J.M. By-products of cane sugar industry ; an introduction to their industrial utilization. New York: Elsevier Publishing, 1969, p. 169-188 e 215-219.
- 44- POLAK, F. & WILKOSZ, L. Extraction of glycerol from aqueous solutions. *Zeszyty Nauk. Uniw. Jagiel.*, Ser. Nauk. Chem. 6: 153-167, 1961. *Chemical Abstracts*, v. 62, n. 2, p. 2218, Jan. 1965.
- 45- ROTENBERG, B.; ANTONIACCIO, L.D. & IACHAN, A. Determinação da constituição química do vinhoto de melão de cana-de-açúcar I. Ácidos orgânicos e glicerina. *Inf. INT*, v. 12, n. 23, p. 25-28, 1979.

- 46- S.I.N.A. - Société Industrielle de Nouveaux Appareils - Glycerol.  
Brit. 490.783; Aug. 22, 1938. *Chemical Abstracts*, v. 33, n. 3,  
p. 1088, Feb. 1939.
- 47- STEFFENS, J.A. Recovering glycerol from liquids resulting from  
alcohol fermentations. U.S. 1.423.042; Jul. 18. *Chemical  
Abstracts*, v. 16, n. 18, p. 3165, Sept. 1922.
- 48- SZESZGYÁR, G. & FINOMÍTÓ, R.T. Recovery of by-products in alcoholic  
fermentation. Hung. 121: 107, Aug. 1, 1939. *Chemical  
Abstracts*, v. 35, n. 13, p. 4543, July 1941.
- 49- THE MERCK INDEX. Zirconium. tenth edition. 1983
- 50- THIAGO, L.R.L. de. Alternativas para utilização do vinhoto.  
*Miscelânea*, n. 2, p. 1-12, 1980.
- 51- UNDERKOFER, L.A. Glycerol. In: UNDERKOFER, L.A. & HICKEY, R.J. ed.  
*Industrial Fermentation*. New York: Chemical Publishing, 1954.  
Cap. 8, p. 252-270, 1954.
- 52- VILJOEN, J.A.; BEYERS, E. & BALLANTINE, R.W. Glycerol. *Australian  
108: 236*, Aug. 9, 1939. *Chemical Abstracts*, v. 36, n. 7, p.  
2080, Apr. 1942.
- 53- WARMESLEY, R.A. Glycerol recovery from still residues from  
fermentation processes. U.S. 2.235.056; Mar. 18. *Chemical  
Abstracts*, v. 35, n. 12, p. 4152, June 1941.
- 54- WALTER, E. & KOHLER, F. Collaborative study of the enzymatic  
determination of glycerol. *Z. Lebensm - Unters Forsch*, 180(2):  
121-125, 1985. *Chemical Abstracts*, v. 102, n. 17, Apr. 1985.
- 55- WERNER, K. Glycerol recovery. U.S. 2.153.704; Apr. 11. *Chemical  
Abstracts*, v. 33, n. 14, p. 5590, July 1939.



- 56- WILLKIE, H.F. Glycerol from products of alcoholic fermentation. U.S. 1,474,381; Nov. 20. *Chemical Abstracts*, v. 16, p. 565, 1924.
- 57- ZAHARANS, V.; LIFSBERGS, I. & VALDNIECE, A. Titrimetric determination of glycerol and glycerol-1-phosphate by periodate oxidation. *Khim. Prir. Soedin*, 2: 226 e 267, 1983. *Chemical Abstracts*, v. 98, n. 25, p. 745, June 1983.
- 58- ZENDER, J. Recovery of glycerol from fermentation slops. U.S. 2,759,889; Aug. 21, 1956. *Chemical Abstracts*, v. 51, n. 3, p. 2311, Feb. 1957.

## ANEXO 1

1. Análise de variância dos dados para avaliação do efeito do pH de precipitação sobre o fator de concentração de glicerol (f), obtido em 3 repetições, e suas significâncias.

TABELA 20. Valores de F da análise de variância e suas significativas

	cloreto	F nitrato	hidróxido
Vinhaça mista	215.60**	525.00**	95.08**
Vinhaça de aguardente	107.61**	70.00**	825.60**
Lixívia fraca	812.00**	150.84**	274.00**

n.s. = não significativo ao nível de erro de 5%

\* = significativo ao nível de erro de 5%

\*\* = significativo ao nível de erro de 1%

Foi então realizado teste de Tukey para comparação entre as médias dos fatores de concentração de glicerol.

Obs: fatores de concentração (f) com médias iguais apresentam letras iguais.

Considerou-se: pH 3.0 = tratamento 1

pH 4.0 = tratamento 2

pH 5.0 = tratamento 3

pH 6.0 = tratamento 4

pH 7.0 = tratamento 5

pH 8.0 = tratamento 6

pH 9.0 = tratamento 7

pH 10.0 = tratamento 8

pH 11.0 = tratamento 9

Então, a diferença entre duas médias é dada por:

$$d_{ij} = \bar{x}_i - \bar{x}_j$$

onde:  $\bar{x}_i$  = média do tratamento i

$\bar{x}_j$  = média do tratamento j

TABELA 21 .Teste de Tukey entre as médias do fator de concentração (f) para diferentes pHs de precipitação com vinhaça mista

d12	d13	d14	d15	d16	d17	d18	d19
0.21*	0.07	0.41**	0.16	0.56**	1.05**	1.08**	1.51**
	d23	d24	d25	d26	d27	d28	d29
	0.28*	0.62**	0.37**	0.77**	1.26**	1.29**	1.72**
		d34	d35	d36	d37	d38	d39
		0.34**	0.09	0.49**	0.98**	1.01**	1.44**
			d45	d46	d47	d48	d49
			0.25**	0.15	0.64**	0.67**	1.10**
				d56	d57	d58	d59
				0.40**	0.89**	0.92**	1.35**
					d67	d68	d69
					0.49**	0.52**	0.95**
						d78	d79
						0.03	0.46**
							d89
							0.43**

CLORETO

$\Delta$  0.05= 0.20  
 $\Delta$  0.01= 0.24

d12	d13	d14	d15	d16	d17	d18	d19
0.82**	0.72**	0.95**	0.93**	1.26**	1.52**	1.85**	1.88**
	d23	d24	d25	d26	d27	d28	d29
	1.54**	1.77**	1.75**	2.08**	2.34**	2.67**	2.70**
		d34	d35	d36	d37	d38	d39
		0.23**	0.21*	0.54**	0.80**	1.13**	1.16**
			d45	d46	d47	d48	d49
			0.02	0.31**	0.57**	0.90**	0.93**
				d56	d57	d58	d59
				0.33**	0.59**	0.92**	0.95**
					d67	d68	d69
					0.26**	0.59**	0.62**
						d78	d79
						0.33**	0.36**
							d89
							0.03

NITRATO

$\Delta$  0.05= 0.19  
 $\Delta$  0.01= 0.23

Continuação da Tabela 21

	d12	d13	d14	d15	d16	d17	d18	d19
	0.79*	1.16**	1.59**	1.34**	2.28**	3.16**	3.18**	3.23**
		d23	d24	d25	d26	d27	d28	d29
		1.95**	2.38**	2.13**	3.07**	3.95**	3.97**	4.02**
			d34	d35	d36	d37	d38	d39
			0.43	0.18	1.12**	2.00**	2.02**	2.07**
				d45	d46	d47	d48	d49
				0.25	0.69	1.57**	1.59**	1.64**
HIDRÓXIDO					d56	d57	d58	d59
					0.94**	1.82**	1.84**	1.89**
$\Delta 0.05 = 0.71$						d67	d68	d69
$\Delta 0.01 = 0.87$						0.88**	0.90**	0.95**
							d78	d79
							0.02	0.07
								d89
								0.05

TABELA 22. Teste de Tukey entre as médias do fator de concentração (f) para diferentes pHs de precipitação com vinhaça de aguardente

	d12	d13	d14	d15	d16	d17	d18	d19
	0.11	0.20*	0.11	0.04	0.09	0.37**	0.46**	0.85**
		d23	d24	d25	d26	d27	d28	d29
		0.09	0.0	0.07	0.02	0.48**	0.57**	1.35**
			d34	d35	d36	d37	d38	d39
			0.09	0.16	0.11	0.57**	0.66**	1.05**
				d45	d46	d47	d48	d49
				0.07	0.02	0.48**	0.57**	1.35**
CLORETO					d56	d57	d58	d59
					0.05	0.41**	0.50**	0.89**
$\Delta 0.05 = 0.17$						d67	d68	d69
$\Delta 0.01 = 0.21$						0.46**	0.55**	0.94**
							d78	d79
							0.09	0.48**
								d89
								0.39**

Continuação da Tabela 22

---

	d12	d13	d14	d15	d16	d17	d18	d19
	0.29**	0.04	0.03	0.09	0.39**	0.50**	0.52**	0.72**
		d23	d24	d25	d26	d27	d28	d29
		0.33**	0.26**	0.20**	0.10	0.21**	0.23**	0.43**
			d34	d35	d36	d37	d38	d39
			0.07	0.13*	0.43**	0.54**	0.56**	0.76**
				d45	d46	d47	d48	d49
				0.06	0.36**	0.47**	0.49**	0.69**
					d56	d57	d58	d59
					0.03	0.41**	0.43**	0.63**
						d67	d68	d69
						0.11*	0.13*	0.33**
							d78	d79
							0.02	0.22**
								d89
								0.20**

---

NITRATO

Δ 0.05 = 0.11  
 Δ 0.01 = 0.14

---

	d12	d13	d14	d15	d16	d17	d18	d19
	0.08	0.04	0.03	0.09	0.39**	1.50**	1.54**	1.83**
		d23	d24	d25	d26	d27	d28	d29
		0.04	0.11	0.17**	0.47**	0.58**	1.62**	0.91**
			d34	d35	d36	d37	d38	d39
			0.07	0.13	0.43**	1.54**	1.58**	1.87**
				d45	d46	d47	d48	d49
				0.06	0.36**	1.47**	1.51**	1.80**
					d56	d57	d58	d59
					0.30**	1.41**	1.45**	1.74**
						d67	d68	d69
						1.11**	1.15**	1.44**
							d78	d79
							0.04	0.33**
								d89
								0.29**

---

HIDRÓXIDO

Δ 0.05 = 0.14  
 Δ 0.01 = 0.17

TABELA 23. Teste de Tukey entre as médias do fator de concentração (f) para diferentes pHs de precipitação com lixívia fraca

	d12	d13	d14	d15	d16	d17	d18	d19
	0.07**	0.07**	0.25**	0.13**	0.21**	0.39**	0.60**	0.83**
		d23	d24	d25	d26	d27	d28	d29
		0.0	0.18**	0.06**	0.14**	0.32**	0.53**	0.76**
			d34	d35	d36	d37	d38	d39
			0.18**	0.06**	0.14**	0.32**	0.53**	0.76**
				d45	d46	d47	d48	d49
				0.12**	0.04	0.40**	0.35**	0.58**
CLORETO					d56	d57	d58	d59
					0.08**	0.26**	0.47**	0.70**
$\Delta 0.05 = 0.05$						d67	d68	d69
$\Delta 0.01 = 0.06$						0.18**	0.39**	0.62**
							d78	d79
							0.21**	0.44**
								d89
								0.29**

	d12	d13	d14	d15	d16	d17	d18	d19
	0.34**	0.08	0.14*	0.07	0.05	0.42**	0.76**	0.42**
		d23	d24	d25	d26	d27	d28	d29
		0.26**	0.48**	0.27**	0.39**	0.76**	1.10**	0.76**
			d34	d35	d36	d37	d38	d39
			0.22**	0.01	0.13*	0.50**	0.84**	0.50**
				d45	d46	d47	d48	d49
				0.21**	0.09	0.28**	0.62**	0.28**
					d56	d57	d58	d59
					0.12	0.49**	0.83**	0.49**
NITRATO						d67	d68	d69
$\Delta 0.05 = 0.13$						0.37**	0.71**	0.37**
$\Delta 0.01 = 0.17$							d78	d79
							0.34**	0.0
								d89
								0.34**

Continuação da Tabela 23

---

	d12	d13	d14	d15	d16	d17	d18	d19
	0.12**	0.11**	0.21**	0.07	0.28**	0.41**	0.63**	0.72**
		d23	d24	d25	d26	d27	d28	d29
		0.23**	0.33**	0.05	0.40**	0.53**	0.75**	0.84**
			d34	d35	d36	d37	d38	d39
			0.10*	0.18**	0.17**	0.30**	0.52**	0.01
				d45	d46	d47	d48	d49
				0.28**	0.07	0.20**	0.42**	0.51**
					d56	d57	d58	d59
					0.35**	0.48**	0.70**	0.79**
						d67	d68	d69
						0.13**	0.35**	0.44**
							d78	d79
							0.22**	0.31**
								d89
								0.09*

---

HIDRÓXIDO

$\Delta 0.05 = 0.09$

$\Delta 0.01 = 0.11$

## ANEXO 2

1. Análise de variância dos dados para avaliação do efeito da concentração de zircônio sobre o fator de concentração de glicerol(f), obtido em 3 repetições, e suas significâncias.

TABELA 24. Valores de F da análise de variância e suas significâncias

	F		
	cloreto	nitrato	hidróxido
<u>Processo de separação: centrifugação</u>			
Vinhaça mista	4.46*	30.10**	3.48*
Vinhaça pré-concentrada	----	----	239.24**
Vinhaça de aguardente	114.81**	311.86**	157.56**
Lixívia fraca	55.20**	222.33**	29.36**
<u>Processo de separação: decantação</u>			
Vinhaça mista	4.69*	11.15**	56.92**
Vinhaça pré-concentrada	----	----	1270.60**
Vinhaça de aguardente	11.67**	94.06**	416.46**
Lixívia fraca	64.64**	82.31**	376.80**

n.s. não significativo ao nível de erro de 5%

\* significativo ao nível de erro de 5%

\*\* significativo ao nível de erro de 1%

Realizou-se então o teste de Tukey para comparação entre as médias dos fatores de concentração de glicerol(f) ( Tabelas )

TABELA 25. Concentrações de zircônio estudadas para diferentes efluentes

	Conc. de Zircônio	Tratamentos		Conc. de Zircônio	Tratamentos
<u>Vinhaça mista</u>					
	0.8	1		0.8	1
	1.0	2		1.0	2
centrifugação	1.2	3	decantação	1.2	3
	1.6	4		1.6	4
	2.0	5		2.0	5
				3.2	6
<u>Vinhaça de aguardente</u>					
	0.8	1		0.8	1
	1.0	2		1.0	2
centrifugação	1.2	3	decantação	1.2	3
	1.4	4		1.4	4
	1.6	5		1.6	5
	2.0	6		2.0	6



Continuação da Tabela 25

Vinhaça pré-concentrada

	1.0	1		1.0	1
	2.0	2		2.0	2
centrifugação	3.0	3	decantação	3.0	3
	4.0	4		4.0	4
	5.0	5		5.0	5
	6.0	6		6.0	6

Lixívia fraca

	1.0	1		1.0	1
	2.0	2		2.0	2
centrifugação	3.0	3	decantação	3.0	3
	4.0	4		4.0	4
	5.0	5		5.0	5
	6.0	6		6.0	6

A diferença entre duas médias é dada por:

$$d_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{x}_i - \bar{x}_j) \quad \text{onde } \bar{x}_i = \text{média do tratamento } i \\ \bar{x}_j = \text{média do tratamento } j$$

2. Análise de variância dos dados para avaliação do efeito do tempo de decantação sobre o fator de concentração de glicerol(f), obtido em 3 repetições, e suas significâncias.

Os tempos de decantação estudados foram: 1, 2, 3 e 4 h. O valor de F calculado foi 33.68\*\*, ou seja, existe diferença significativa entre os 4 tempos de decantação a nível de 1%. Foi realizado o teste de Tukey entre as médias dos fatores de concentração de glicerol (Tabela )

TABELA 26. Teste de Tukey entre as médias dos fatores de concentração (f) para diferentes concentrações de zircônio, com vinhaça mista e separação por centrifugação

	d12	d13	d14	d15
	0.32	0.16	0.16	0.50
		d23	d24	d25
		0.48	0.48	0.82*
CLORETO			d34	d35
			0.0	0.34
$\Delta 0.05 = 0.65$				d45
$\Delta 0.01 = 0.86$				0.34

Continuação da Tabela 26

---

	d12	d13	d14	d15
	0.07	0.14	0.58*	1.32**
		d23	d24	d25
		0.21	0.65**	1.39**
NITRATO			d34	d35
			0.44	1.18**
$\Delta_{0.05} = 0.49$				d45
$\Delta_{0.01} = 0.65$				0.74**

---

	d12	d13	d14	d15
	0.15	0.30	0.45*	0.45*
		d23	d24	d25
		0.15	0.30	0.30
HIDRÓXIDO			d34	d35
			0.15	0.15
$\Delta_{0.05} = 0.45$				d45
$\Delta_{0.01} = 0.67$				0.0

---

\* significativo ao nível de erro de 5%

\*\* significativo ao nível de erro de 1%

TABELA 27. Teste de Tukey entre as médias dos fatores de concentração (f) para diferentes concentrações de zircônio, com vinhaça de aguardente e separação por centrifugação

---

	d12	d13	d14	d15	d16
	0.65**	1.55**	1.07**	0.72**	0.90**
		d23	d24	d25	d26
		0.87**	0.39**	0.04	0.22
CLORETO			d34	d35	d36
			0.48**	0.83**	0.65**
$\Delta_{0.05} = 0.23$				d45	d46
$\Delta_{0.01} = 0.29$				0.35**	0.17
					d56
					0.18

---

Continuação da Tabela 27

	d12	d13	d14	d15	d16
	0.96**	3.62**	2.13**	1.56**	1.54**
		d23	d24	d25	d26
		2.66**	1.17**	0.60**	0.58**
NITRATO			d34	d35	d36
			1.49**	2.06**	2.08**
$\Delta_{0.05} = 0.32$				d45	d46
$\Delta_{0.01} = 0.42$				0.57**	0.59**
					d56
					0.02

	d12	d13	d14	d15	d16
	0.40	0.70**	2.30**	2.68**	1.00**
		d23	d24	d25	d26
		0.30	1.90**	2.28**	0.60**
HIDRÓXIDO			d34	d35	d36
			1.60**	1.98**	0.30
$\Delta_{0.05} = 0.41$				d45	d46
$\Delta_{0.01} = 0.52$				0.38	1.30**
					d56
					1.68**

\* significativo ao nível de erro de 5%

\*\* significativo ao nível de erro de 1%

TABELA 28. Teste de Tukey entre as médias dos fatores de concentração (f) para diferentes concentrações de zircônio, com lixívia fraca e separação por centrifugação

	d12	d13	d14	d15	d16
	0.39**	0.23**	0.17**	0.01	0.15*
		d23	d24	d25	d26
		0.16**	0.22**	0.38**	0.54**
CLORETO			d34	d35	d36
			0.06	0.22**	0.38**
$\Delta_{0.05} = 0.12$				d45	d46
$\Delta_{0.01} = 0.16$				0.16**	0.32**
					d56
					0.16**

Continuação da Tabela 28

---

	d12	d13	d14	d15	d16
	1.22**	1.06**	1.00**	0.51**	0.46**
		d23	d24	d25	d26
		0.16*	0.22**	0.71**	0.76**
NITRATO			d34	d35	d36
			0.06	0.55**	0.60**
$\Delta 0.05 = 0.15$				d45	d46
$\Delta 0.01 = 0.19$				0.49**	0.54**
					d56
					0.05

---

	d12	d13	d14	d15	d16
	0.61*	1.31**	1.93**	1.22**	0.70*
		d23	d24	d25	d26
		0.70*	1.32**	0.61*	0.09
HIDRÓXIDO			d34	d35	d36
			0.62*	0.09	0.61*
$\Delta 0.05 = 0.59$				d45	d46
$\Delta 0.01 = 0.76$				0.71*	1.23**
					d56
					0.52

---

\* significativo ao nível de erro de 5%  
 \*\* significativo ao nível de erro de 1%

TABELA 29. Teste de Tukey entre as médias dos fatores de concentração (f) para diferentes concentrações de zircônio, com vinhaça mista e separação por decantação

	d12	d13	d14	d15	d16
	0.0	0.05	0.08	0.19*	0.0
		d23	d24	d25	d26
		0.05	0.08	0.19*	0.0
CLORETO			d34	d35	d36
			0.03	0.14	0.05
$\Delta 0.05 = 0.17$				d45	d46
$\Delta 0.01 = 0.22$				0.11	0.08
					d56
					0.19*
	d12	d13	d14	d15	d16
	0.03	0.25	0.50**	0.64**	0.39*
		d23	d24	d25	d26
		0.22	0.47**	0.61**	0.36*
NITRATO			d34	d35	d36
			0.25	0.39*	0.14
$\Delta 0.05 = 0.33$				d45	d46
$\Delta 0.01 = 0.43$				0.14	0.11
					d56
					0.25
	d12	d13	d14	d15	d16
	0.0	1.73**	2.95**	3.56**	2.42**
		d23	d24	d25	d26
		1.73**	2.95**	3.56**	2.43**
HIDRÓXIDO			d34	d35	d36
			1.22**	1.83**	0.68*
$\Delta 0.05 = 0.66$				d45	d46
$\Delta 0.01 = 0.86$				0.61	0.53
					d56
					1.14**

\* significativo ao nível de erro de 5%  
 \*\* significativo ao nível de erro de 1%

TABELA 30. Teste de Tukey entre as médias dos fatores de concentração (f) para diferentes concentrações de zircônio, com vinhaça de aguardente e separação por decantação

	d12	d13	d14	d15	d16
	0.0	0.06	0.11*	0.22**	0.0
		d23	d24	d25	d26
		0.06	0.11*	0.22**	0.0
CLORETO			d34	d35	d36
			0.05	0.16**	0.06
$\Delta_{0.05} = 0.11$				d45	d46
$\Delta_{0.01} = 0.16$				0.11*	0.11*
					d56
					0.22**
	d12	d13	d14	d15	d16
	0.02	0.22**	0.49**	0.64**	0.36**
		d23	d24	d25	d26
		0.20**	0.47**	0.62**	0.34**
NITRATO			d34	d35	d36
			0.27**	0.42**	0.14*
$\Delta_{0.05} = 0.12$				d45	d46
$\Delta_{0.01} = 0.16$				0.15*	0.13*
					d56
					0.28**
	d12	d13	d14	d15	d16
	0.51**	2.10**	2.50**	2.90**	1.80**
		d23	d24	d25	d26
		1.59**	1.99**	2.39**	1.29**
HIDRÓXIDO			d34	d35	d36
			0.40**	0.80**	0.30*
$\Delta_{0.05} = 0.26$				d45	d46
$\Delta_{0.01} = 0.34$				0.40**	0.70**
					d56
					1.10**

\* significativo ao nível de erro de 5%

\*\* significativo ao nível de erro de 1%

TABELA 32. Teste de Tukey entre as médias dos fatores de concentração (f) para diferentes concentrações de zircônio, com vinhaça mista pré-concentrada e separação por centrifugação

---

	d12	d13	d14	d15	d16
	1.21**	1.29**	2.08**	1.19**	1.04**
		d23	d24	d25	d26
		0.08	0.87**	0.02	0.17
HIDRÓXIDO			d34	d35	d36
			0.79**	0.16	0.25*
$\Delta 0.05 = 0.20$				d45	d46
$\Delta 0.01 = 0.26$				0.89**	1.04**
					d56
					0.15

---

\* significativo ao nível de erro de 5%  
 \*\* significativo ao nível de erro de 1%

TABELA 33. Teste de Tukey entre as médias dos fatores de concentração (f) para diferentes concentrações de zircônio, com vinhaça mista pré-concentrada e separação por decantação

---

	d12	d13	d14	d15	d16
	1.64**	0.91**	0.02	0.28**	0.31**
		d23	d24	d25	d26
		0.73**	1.62**	1.92**	1.95**
HIDRÓXIDO			d34	d35	d36
			0.89**	1.19**	1.22**
$\Delta 0.05 = 0.10$				d45	d46
$\Delta 0.01 = 0.13$				0.30**	0.33**
					d56
					0.03

---

\* significativo ao nível de erro de 5%  
 \*\* significativo ao nível de erro de 1%

TABELA 34. Teste de Tukey entre as médias dos fatores de concentração (f) para diferentes tempos de decantação, com vinhaça mista

---

	d12	d13	d14
	0.53	1.08**	1.12**
HIDRÓXIDO		d23	d24
		0.55*	0.59*
$\Delta_{0.05} = 0.54$			d34
$\Delta_{0.01} = 0.85$			0.04

---

\* significativo ao nível de erro de 5%

\*\* significativo ao nível de erro de 1%



Continuação da Tabela 35

Vinhaça de aguardente

pH e P	0.0235	0.06	0.0326	0.08	0.0250	0.06
pH e GR	0.9391	7.24	0.9368	7.09	0.9693	10.44
pH e CG	0.8082	3.64	0.8401	4.10	0.8961	5.35
pH e Zr	0.0465	0.12	0.0581	0.13	0.0398	0.11
P e GR	0.2031	0.55	0.4663	1.40	-0.4746	1.43
P e CG	0.6023	2.00	-0.3125	0.87	-0.8469	4.22
P e Zr	-0.6313	2.16	-0.4690	1.41	-0.6056	2.02
GR e CG	0.5950	1.96	0.6937	3.54	0.8687	4.65
GR e Zr	-0.1437	0.24	-0.1621	0.27	-0.1550	0.26
CG e Zr	0.2821	0.62	0.2965	0.63	0.2774	0.61

Lixívia fraca

pH e P	0.0226	0.06	0.0266	0.07	0.0262	0.07
pH e GR	0.8793	4.89	0.8668	4.61	0.9501	8.07
pH e CG	0.9099	5.82	0.8073	3.62	0.8847	5.03
pH e Zr	0.0270	0.08	0.0332	0.08	0.0582	0.10
P e GR	-0.7995	3.53	-0.1663	0.45	0.1770	0.48
P e CG	-0.9660	9.90	-0.7503	3.00	-0.3336	0.94
P e Zr	0.0260	0.07	-0.2783	0.77	-0.0670	0.18
GR e CG	0.9111	5.86	0.7740	3.24	0.8684	4.64
GR e Zr	0.1602	0.25	0.1564	0.24	0.1447	0.23
CG e Zr	0.2885	0.63	0.2742	0.62	0.2668	0.61

\*"t" tabelado:

nível de significância					
0.20	0.10	0.05	0.02	0.01	0.001
1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	5.405

TABELA 36 Valores de r e "t"\* para médias dos resultados obtidos a partir da variação na concentração de zircônio e separação por centrifugação

	CLORETO		NITRATO		HIDRÓXIDO	
	r	"t"	r	"t"	r	"t"
<b>Vinhaça mista</b>						
cz e P	0.9926	14.15	0.9788	8.27	0.9962	19.59
cz e GR	0.8789	3.19	0.9916	13.26	0.9977	25.57
cz e CG	-0.8274	2.55	-0.9592	5.87	0.9235	4.16
cz e Zr	-0.8270	2.54	-0.9332	4.47	-0.8582	2.89
P e GR	0.9235	4.16	0.9878	10.97	0.9998	86.48
P e CG	0.7670	2.07	0.9950	17.24	0.8830	3.25
P e Zr	0.7832	2.18	0.9132	3.88	0.8147	2.43
GR e CG	-0.4673	0.91	-0.9706	6.98	0.8974	3.52
GR e Zr	-0.5636	1.18	-0.9590	5.86	-0.8249	2.52
CG e Zr	0.9204	4.07	0.8760	3.14	-0.9600	5.93

Continuação da Tabela 36

Vinhaça de aguardente

cz e F	0.9690	7.84	0.9560	6.52	0.9809	10.09
cz e GR	0.9553	6.46	0.8881	3.86	0.9384	5.43
cz e CG	0.3914	0.85	0.3007	0.63	0.5648	1.37
cz e Zr	-0.9908	14.62	-0.9553	6.47	-0.9589	6.76
F e GR	0.2031	0.55	0.4663	1.40	-0.4746	1.43
F e CG	0.6023	2.00	-0.3125	0.87	-0.8469	4.22
F e Zr	-0.6313	2.16	-0.4690	1.41	-0.6056	2.02
GR e CG	0.5950	1.96	0.6937	3.54	0.8687	4.65
GR e Zr	-0.9631	7.15	-0.9028	4.20	-0.9576	6.65
CG e Zr	-0.4156	0.91	-0.2677	0.56	-0.6623	1.77

Lixívia fraca

cz e F	0.9980	31.82	0.9747	8.71	0.9807	10.36
cz e GR	0.8944	4.00	0.8076	2.74	0.9564	6.64
cz e CG	-0.5499	1.32	0.0156	0.03	0.4746	1.08
cz e Zr	-0.8261	2.93	-0.8546	3.29	-0.9156	4.55
F e GR	0.8663	3.47	0.7030	1.98	0.8922	3.95
F e CG	-0.6003	1.50	-0.1560	0.31	0.3069	0.65
F e Zr	-0.7915	2.59	-0.7529	2.29	-0.8250	2.92
GR e CG	-0.1259	0.25	0.5921	1.47	0.6982	1.95
GR e Zr	-0.9809	10.08	-0.9790	9.62	-0.9520	6.22
CG e Zr	0.0002		-0.4980	1.15	-0.6362	1.65

*t* tabelado:	nível de significância					
	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01	0.001
N-2= 3	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	12.941
N-2= 4	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	8.610

TABELA 37. Valores de r e "t"\* para médias dos resultados obtidos a partir da variação na concentração de zircônio e separação por decantação

	CLORETO		NITRATO		HIDRÓXIDO	
	r	"t"	r	"t"	r	"t"
<b>Vinhaça mista</b>						
cz e F	0.9870	12.28	0.9930	16.80	0.9852	11.50
cz e GR	0.9967	24.71	0.9714	8.18	0.9987	39.28
cz e CG	0.1319	0.27	0.6206	1.58	0.6231	1.59
cz e Zr	-0.8562	3.31	-0.9190	4.66	-0.8760	3.63
F e GR	0.9819	10.37	0.9419	5.61	0.9773	7.58
F e CG	0.0170	0.03	0.5407	1.29	0.4810	1.10
F e Zr	0.7623	2.36	0.9075	4.32	0.7844	2.53
GR e CG	-0.3618	0.78	0.7796	2.49	0.6536	1.73
GR e Zr	-0.8592	3.36	-0.9646	7.31	-0.8951	4.01
CG e Zr	-0.5848	1.44	-0.7500	2.27	-0.9154	4.55

Continuação da Tabela 37

Vinhaça de aguardente

cz e P	0.9479	5.95	0.9515	6.19	0.8852	3.81
cz e GR	0.9863	11.94	0.9878	12.71	0.9757	8.91
cz e CG	0.3088	0.65	0.7395	2.20	0.6863	1.89
cz e Zr	-0.9436	5.70	-0.9809	10.08	-0.8262	2.93
P e GR	0.9792	9.65	0.9411	5.57	0.9617	7.02
P e CG	0.0202	0.04	0.5298	1.25	0.2820	0.59
P e Zr	-0.8020	2.69	-0.8890	3.88	-0.6084	1.53
GR e CG	0.2223	0.46	0.7839	2.53	0.5327	1.26
GR e Zr	-0.8768	3.65	-0.9873	12.43	-0.7495	2.26
CG e Zr	-0.4745	1.08	-0.8477	3.20	-0.7948	2.62

Lixívia fraca

cz e P	0.9805	10.03	0.9827	10.22	0.9855	11.54
cz e GR	0.9765	9.03	0.9733	8.67	0.9914	13.25
cz e CG	-0.2141	0.44	-0.2115	0.43	-0.2005	0.41
cz e Zr	-0.8930	3.97	-0.8944	4.00	-0.9526	6.26
P e GR	0.9194	4.68	0.9167	4.59	0.9742	7.09
P e CG	-0.3878	0.84	-0.3776	0.82	-0.3695	0.80
P e Zr	-0.7873	2.55	-0.7987	2.65	-0.9035	4.22
GR e CG	0.0		0.017	0.03	-0.1559	0.32
GR e Zr	-0.9602	6.87	-0.9680	7.70	-0.9719	8.26
CG e Zr	-0.2212	0.42	-0.2306	0.46	-0.0300	

\*"t" tabelado:

nível de significância

	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01	0.001
N-2= 3	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	12.941
N-2= 4	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	8.610

TABELA 38. Valores de r e "t"\* para médias dos resultados obtidos a partir da variação na concentração de zircônio para vinhaça mista pré-concentrada

	CENTRIFUGAÇÃO HIDRÓXIDO		DECANTAÇÃO HIDRÓXIDO	
	r	"t"	r	"t"
<b>Vinhaça mista pré-concentrada</b>				
cz e P	0.9885	13.07	0.9688	7.80
cz e GR	0.9628	7.13	0.9706	8.06
cz e CG	0.4723	1.07	-0.5633	1.36
cz e Zr	-0.9156	4.55	-0.9532	6.31
P e GR	0.9196	4.68	0.9613	6.98
P e CG	0.3478	0.74	-0.6582	1.75
P e Zr	-0.8632	3.42	-0.8541	2.78
GR e CG	0.6817	1.86	-0.4319	0.96
GR e Zr	-0.9761	8.98	-0.9137	4.50
CG e Zr	-0.7605	2.34	0.3767	0.73

\*"t" tabelado:

	nível de significância					
	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01	0.001
N-2= 4	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	8.610

TABELA 39. Valores de r e "t"\* para médias dos resultados obtidos a partir da variação no tempo de decantação

	HIDRÓXIDO	
	r	"t"
<b>Vinhaça mista</b>		
t e P	0.6865	1.33
t e GR	0.9461	4.12
t e CG	0.6554	4.56
t e Zr	-0.8987	2.89
P e GR	0.8632	4.78
P e CG	0.9123	3.14
P e Zr	0.6156	1.10
GR e CG	0.9942	13.06
GR e Zr	-0.8059	1.92
CG e Zr	-0.7799	1.76

\*"t" tabelado:

	nível de significância					
	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01	0.001
N-2= 2	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	31.598