



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS



SCARLLET O'HARA DE OLIVEIRA MORAES

**ETANOL HIDRATADO DERIVADO DA CASCA DO ABACAXI (ANANAS
COMOSUS L. MERRIL).**

JOÃO PESSOA – PB
OUTUBRO/2018

SCARLLET O'HARA DE OLIVEIRA MORAES

**ETANOL HIDRATADO DERIVADO DA CASCA DO ABACAXI (*ANANAS
COMOSUS L. MERRIL*).**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis - PPGER, da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Marta Célia Dantas Silva.

JOÃO PESSOA - PB

OUTUBRO/2018

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M827e Moraes, Scarllet O'hara de Oliveira.
ETANOL HIDRATADO DERIVADO DA CASCA DO ABACAXI (ANANAS
COMOSUS L. MERRIL). / Scarllet O'hara de Oliveira
Moraes. - João Pessoa, 2018.
92 f. : il.

Orientação: Marta Célia Dantas Silva.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CEAR.

1. Biomassa. 2. Fermentação. 3. Destilação. I. Silva,
Marta Célia Dantas. II. Título.

UFPB/BC

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA – UFPB
CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS – CEAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS - PPGER

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Defesa

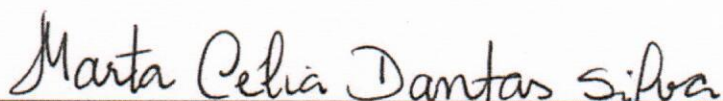
**ETANOL HIDRATADO DERIVADO DA CASCA DO ABACAXI (ANANAS
COMOSUS L. MERRIL).**

Elaborado por

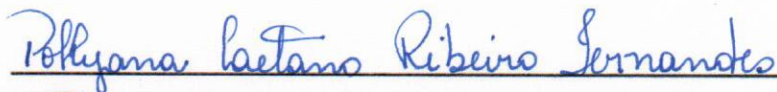
SCARLLET O'HARA DE OLIVEIRA MORAES

Como requisito para obtenção do grau de
Mestre em Energias renováveis.

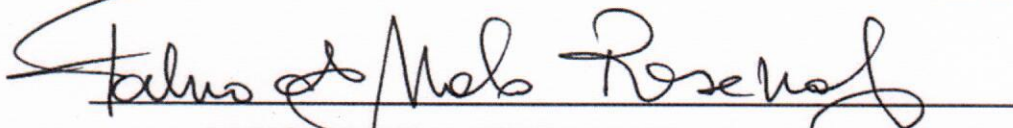
COMISSÃO EXAMINADORA



MARTA CÉLIA DANTAS SILVA (Presidente)



POLLYANA CAETANO RIBEIRO FERNANDES (Membro interno)



FABIO DE MELO RESENDE (Membro externo)

João Pessoa/PB, 11 de 10 de 2018.

AGRADECIMENTOS

A Deus, sempre em primeiro lugar por toda e qualquer conquista em minha vida.

Ao meu esposo Daniel Beltrão por todo seu apoio, a meus pais Dubenka e Jairo Moraes e meus irmãos, pois sempre se fizeram presentes em todas as etapas, torcendo e ajudando no que fosse necessário.

A Prof.^a. Dr.^a Marta Célia Dantas Silva, por ter “abraçado” este projeto, pela dedicação nas correções e orientações neste período de aprendizado.

Ao grupo de pesquisa que formamos sob orientação da mesma, Izanilde Silva, Habila Yusuf Thomas e Adson Bruno Costa Pereira, pois com nossas reuniões foi possível abrir vários questionamentos dentro do estudo, concedendo dinâmica ao mesmo.

Aos meus colegas de pós-graduação, em especial a Almir Alexey pela paciência e solicitude em todos os trabalhos e dúvidas acadêmicas e também a Melina Cavalcanti pelas caronas divertidas, cheias de atualizações e a todos os outros que tornaram um período de longa dedicação em algo divertido.

A Usina Japungu Agroindustrial S/A, em especial a Arlindo Nunes (gerente Industrial), Antônio Januário e toda equipe de laboratório: Brenda Marques, Giuliana Anjos, Jailson Coelho, Jailma Alves, Mônica Araújo, Tatiane Souza, Valdenia Pontes e Wellington da Silva, que mais uma vez me concederam todo suporte para realização deste.

A Equipe Fermenta, pela concessão de informações valiosas ao projeto.

Por fim, e não menos importante, agradeço aos membros da banca que se prontificaram a avaliar e contribuir na estruturação do trabalho de pesquisa.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

Arthur Schopenhauer.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	VII
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES	VIII
RESUMO.....	IX
ABSTRACT.....	X
1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVOS	13
1.1.1 Geral.....	14
1.1.2 Objetivos específicos.....	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 Etanol.	17
2.1.1 Gases de efeito estufa.....	18
2.2 Protocolo de Quioto.....	19
2.3 Proálcool	19
2.4 Resíduos agroindustriais	20
2.5 Abacaxi (<i>Ananas comosus</i> (L.) merril).....	21
2.6 Conversão de sacarose em etanol.....	24
2.7 Controle de qualidade do etanol.....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 Primeira etapa: preparação da matéria prima	28
3.1.1 Sólidos Solúveis em Solução.	29
3.1.2 Potencial Hidrogeniônico (pH).	29
3.1.3 Açúcar Redutor Total - ART	30
3.1.4 Açúcar Redutor - AR.....	31
3.2 Fermentação	32
3.2.1 Sólidos solúveis em suspensão.....	33
3.2.2 Acidez.....	33
3.2.3 Açúcar Redutor Total (vinho);.....	34
3.2.4 Teor Alcoólico do Vinho.....	34
3.2.5 Microbiologia	35
3.2.5.1 Viabilidade celular e contaminação por bastonetes.	35
3.2.5.2 Plaqueamento.	37

3.3	Destilação.....	39
3.3.1	Teor alcoólico:	40
3.3.2	Potencial Hidrogeniônico do etanol	40
3.3.3	Condutividade:.....	40
3.3.4	Acidez Total.....	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1	Eficiência da Extração	44
4.2	Fermentação	46
4.2.1	Microbiologia.	50
4.3	Destilação.....	53
5	CONCLUSÕES	60
6	SUGESTÕES PARATRABALHOS FUTUROS	63
	REFERÊNCIAS.....	64
	ANEXO 01 – ANP	73
	ANEXO 02 – TABELA ALCOOLOMÉTRICA – SINDI PETRÓLEO.....	84

LISTA DE FIGURAS

Figura	1	-	Principais estados produtores de abacaxi no Brasil em 2015	22
Figura	2	-	Refratômetro	29
Figura	3	-	pHmetro	30
Figura	4	-	Redutec	31
Figura	5	-	Autoclave	38
Figura	6	-	Contador de colônias	39
Figura	7	-	Condutivímetro	41
Figura	8	-	Suco da casca do abacaxi peneirado	44
Figura	9	-	ART do misto	45
Figura	10	-	Comparativo entre os ensaios 1 e 2	46
Figura	11	-	Início do processo fermentativo	47
Figura	12	-	Curva de decaimento do substrato	48
Figura	13	-	Momento da reação da análise de acidez do vinho	49
Figura	14	-	Comparativo entre o vinho do 1º e 2º ensaio	50
Figura	15	-	Contagem na Câmara de Neubauer	51
Figura	16	-	Contagem de colônias de bactérias	52
Figura	17	-	Destilação em alambique	53
Figura	18	-	Destilador de bancada SL-77	54
Figura	19	-	Solução hidroalcoólica	55
Figura	20	-	Acidez da solução hidroalcoólica	56
Figura	21	-	Gotículas de água no destilador	57

LISTA DE TABELAS

Tabela	1	-	Teor de nutrientes da casca de abacaxi	23
Tabela	2	-	Ensaio realizado no etanol hidratado combustível (EHC)	26
Tabela	3	-	Meio de cultura para lactobacillus	37
Tabela	4	-	Decaimento de S.S.S	47
Tabela	5	-	Comparativo da microscopia	51
Tabela	6	-	Contagem de colônias	52
Tabela	7	-	Caracterização físico-química do etanol hidratado	57

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATÖES

1. ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas
- 2 ANP Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
3. AR Açúcar Redutor
4. ART Açúcar Redutor Total
5. EMBRAPA Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.
6. GEE Gases de Efeito Estufa
7. °GL Gay Lussac
8. IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.
9. INPM Instituto de Pesos e Medidas.
10. POL Teor de sacarose aparente na cana
11. UFC Unidade Formadora de Colônia.
12. S.S.S. Sólidos Solúveis em Solução (Brix)

RESUMO

ETANOL HIDRATADO OBTIDO DA CASCA DO ABACAXI (*ANANAS COMOSUS* L. MERRIL).

A crescente busca pelos bicomcombustíveis visa a utilização de matérias primas renováveis, com o intuito de evitar a escassez de matérias não renováveis, bem como todos os problemas ambientais resultantes do uso dos mesmos, como a emissão de gases de efeito estufa. No Brasil o bicomcombustível mais utilizado é o etanol a partir da cana-de-açúcar, porém existem outros como o biogás e o biodiesel. A produção na indústria sucroalcooleira é sazonal devido a matéria prima, de forma que as usinas passam aproximadamente quatro meses por ano sem produzir, tempo este denominado de entressafra. A biomassa é visada para esta produção por possuir elevado índice de açúcares em sua composição lignocelulósica. Os problemas ambientais advindos de resíduos industriais são uma realidade global, muitos rejeitos da indústria de alimentos não são aproveitados e acabam voltando ao meio ambiente em forma de poluição. Existe uma necessidade de reaproveitamento desses resíduos afim de evitar a degradação do meio ambiente. O presente estudo visou avaliar o suco da casca do abacaxi que é abundante na região paraibana, como matéria prima para produção do etanol hidratado, com principal objetivo de demonstrar que a indústria sucroalcooleira pode utilizar este resíduo em sua planta para uma possível diminuição do período da entressafra. Os parâmetros analisados antes e durante a fermentação foram: Acidez, S.S.S, pH, ART, AR, POL, pureza, condutividade e teor alcoólico, bem como pode-se acompanhar a contaminação bacteriana e viabilidade da levedura durante a fermentação, e para ajuste inicial do S.S.S do suco da casca foi utilizado o melaço residual da usina de açúcar Agroval. A média da eficiência da fermentação foi de 84,23%. Obteve-se um etanol hidratado com teor alcoólico em 94,8 INPM (%m), acidez 13,7 mg/L, condutividade 64,6 $\mu\text{S}/\text{m}$ e massa específica à 20°C de 804,7 kg/m^3 , estando assim de acordo com as normas estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicomcombustíveis – ANP.

Palavras chave: Biomassa. Fermentação. Destilação.

ABSTRACT

HYDRATED ETHANOL OBTAINED FROM ABACAXI (ANANAS COMOSUS L. MERRIL).

The growing search for biofuels aims at the use of renewable raw materials in order to avoid the scarcity of non-renewable materials, as well as all the environmental problems resulting from their use, such as the emission of greenhouse gases. In Brazil the most commonly used biofuel is ethanol from sugarcane, but there are others such as biogas and biodiesel. The production in the sugar and alcohol industry is seasonal due to the raw material, so that the mills spend approximately four months a year without producing, this time called the off-season. Biomass is targeted for this production because it has a high sugar content in its lignocellulosic composition. The environmental problems arising from industrial waste are a global reality, many waste from the food industry is not used and end up returning to the environment in the form of pollution. There is a need to reuse these wastes in order to avoid the degradation of the environment. The present study aimed to evaluate the juice of the pineapple peel which is abundant in the region of Paraíba, as raw material for the production of hydrous ethanol, with the main objective of demonstrating that the sugar and alcohol industry can use this residue in its plant for a possible reduction of the off season. The parameters analyzed before and during the fermentation were: Acidity, SSS, pH, ART, AR, POL, purity, conductivity and alcohol content, as well as bacterial contamination and viability of yeast during fermentation, and for initial adjustment of the bark juice SSS was used the residual molasses of the sugar mill Agroval. The average fermentation efficiency was 84.23%. Hydrated ethanol with an alcohol content of 94.8 MPa (% m), acidity 13.7 mg / L, conductivity 64.6 $\mu\text{s} / \text{m}$ and specific mass at 20 ° C of 804.7 kg / m³ were obtained. in accordance with the standards established by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels - ANP.

Keywords: Biomass. Fermentation. Distillation.

1INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A busca por combustíveis alternativos e renováveis têm tido sido amplamente pesquisada ultimamente, isso se deve em grande parte pela conscientização ambiental que a sociedade está desenvolvendo principalmente com o fato de que as principais fontes energéticas do mundo não são consideradas renováveis, podendo haver uma escassez da mesma, além dos impactos negativos, gerados na extração e uso, que causam a natureza e a sociedade em geral.

Bressan (2008) afirmou em seus estudos que os combustíveis derivados do petróleo causaram uma série de problemas ambientais e durante décadas foram as principais fontes energéticas em todos os países. Porém, com a elevação dos preços e uma maior consciência ambiental, as pesquisas têm sido direcionadas por fontes alternativas de energias renováveis, limpas e economicamente viáveis.

Ramos (2000) apontou em seus estudos, que existia uma pressão política e social no sentido de desenvolver pesquisas envolvendo recursos renováveis com o intuito de reduzir a carga poluente das atividades industriais. Sugeriu que havia um esforço dos países desenvolvidos e em desenvolvimento, em adaptar-se a uma nova realidade, modificando os processos de conversão para favorecer o maior reciclo dos rejeitos produzidos. Kelsey e Meckling (2018) afirmaram que novas energias renováveis, isto é, fotovoltaicos eólicos e solares, representaram 17% da geração global de eletricidade renovável em 2014, e está projetada para crescer para 42% até 2040. A implantação de energias renováveis contribuiu para o abrandamento do crescimento das emissões de CO₂ em 2014 e 2015.

Sarkar et al. (2012) mostram que devido ao rápido crescimento da população e industrialização, existe um continuo crescimento na demanda mundial por etanol. As culturas convencionais, como milho e cana-de-açúcar, não conseguem atender à demanda global de produção de etanol devido ao seu valor primário de alimentos e rações. Portanto, substâncias lignocelulósicas, como resíduos agrícolas, são matérias-primas atraentes para a produção de etanol. Os resíduos agrícolas são rentáveis, renováveis e abundantes.

Mohapatra et. al. (2017) salientam que a produção de biocombustíveis depende da disponibilidade da matéria-prima, dos caminhos de produção e

fornecimento, da disponibilidade das tecnologias e da relação custo-benefício, que varia de região para região.

Wey et al. (2017) evidenciam que atualmente, como a maior fonte mundial de energia renovável, a biomassa representa mais de 10% do fornecimento global de energia.

Choi et al. (2015) exporam que o desperdício de frutas é uma alternativa atraente de biomassa para a produção de etanol, pois possui altos níveis de açúcares fermentescíveis, como sacarose, glicose e frutose. Roda et. al. (2016) ressaltam que em particular, a industrialização do abacaxi gera uma quantidade significativa de resíduos sólidos e valores de até 75-80% já foram relatados. Gil e Maupoey (2018) destacam que o resíduo de abacaxi, um resíduo agroindustrial abundante, é estudado como um material de baixo custo para a geração de diferentes produtos de valor agregado, dentre eles o etanol.

Segundo e Pamboukian (2013) existem duas formas de utilização dos fermentadores atualmente utilizados descontínuos, são eles: Descontínuo e descontínuo alimentado. O descontínuo trabalha com um inóculo por tanque e com recirculação de células. Já o descontínuo alimentado pode trabalhar com ou sem recirculação de células.

Neste contexto, este trabalho analisou técnicas de extração, fermentação e destilação do suco da casca residual do abacaxi, utilizando equipamentos já consolidados na planta industrial do setor sucroalcooleiro, que tem como matéria prima a cana de açúcar, onde esta matéria prima é sazonal, ou seja, alguns meses do ano o setor para, período este conhecido por entressafra, o trabalho buscou utilizar um resíduo abundante na região, a casca do abacaxi, e avaliou se o mesmo pode ser utilizado na fermentação e destilação sem alteração de equipamentos, evitando que na entressafra a produção do etanol se torne inviável.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Obter etanol hidratado a partir da biomassa lignocelulósica da casca do abacaxi.

1.1.2 Objetivos específicos

- Utilizar o atual processo descontínuo de produção etanol sem adaptações.
- Determinar os processos físico-químicos do suco da casca do abacaxi de S.S.S, pH, AR, ART e acidez total no caldo extraído;
- Monitorar o comportamento e adaptação da levedura de processo ao novo meio, de acordo com a viabilidade e tempo de decaimento de S.S.S durante a fermentação;
- Determinar padrões de identidade e qualidade do álcool final;
- Mostrar que usinas produtoras de álcool a partir da cana-de-açúcar estão aptas a utilização de outros resíduos em sua planta industrial com foco na entressafra.

2REVISÃO

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Peng, Lu e Yang (2013) afirmam que os seres humanos precisam de mais energia para criar um ambiente de vida melhor, tendo em vista o aumento da população e o desenvolvimento tecnológico e econômico. No entanto, a queima de combustíveis fósseis tradicionais está causando uma série de problemas ambientais, como mudanças climáticas, aquecimento global, poluição do ar e chuva ácida.

Kim et al. (2014) mostram que dessa forma, há uma necessidade urgente para o desenvolvimento de tecnologias de energia renovável, a fim de lidar com os desafios políticos, econômicos e ambientais envolvidos na geração de eletricidade. A demanda por energias renováveis nos últimos anos impulsionou em grande parte o interesse entre os pesquisadores, políticos e líderes da indústria em entender a viabilidade econômica da nova fonte de energia.

O International Renewable Energy Agency - IRENA (2017) evidencia que as energias renováveis já empregavam direta e indiretamente, 9,8 milhões de pessoas em todo o mundo, no final de 2016. Estima-se ainda que até 2030 este número cresça para 24,4 milhões de empregados em todo mundo.

Arisseu et al. (2015) dissertam que as energias renováveis, direta ou indiretamente, baseiam-se na radiação solar como a energia solar térmica ou fotovoltaica, a energia embutida nos vegetais (bioenergia), a proveniente do movimentos do ar (eólica) ou da água (hidráulica), além da energia geotérmica, baseada no fluxo de calor a partir do interior da Terra, e a energia das marés, decorrente do movimento da Lua em torno da Terra.

Pode-se dividir os recursos bioenergéticos em dois grupos: biomassa tradicional e biomassa moderna. O primeiro, atendendo a necessidades residenciais e de indústrias tradicionais de países tipicamente em desenvolvimento, associa-se ao uso ineficiente e convencional de lenha, carvão vegetal e resíduos agrícolas. Já o segundo grupo, visualizadas especialmente em países desenvolvidos, refere-se ao uso mais eficiente da biomassa através de recursos energéticos sólidos, ou recursos secundários líquidos e gasosos usados para gerar calor, eletricidade e na forma de combustíveis veiculares, como etanol e biodiesel.

Baywa et al (2018) explicam que um interesse crescente, devido aos impactos climáticos e econômicos da crescente demanda de energia, tem sido

colocado em energia renovável, em particular, a utilização da biomassa disponível para a produção de energia. As fontes de biomassa vão desde resíduos agrícolas, municipais e comerciais até plantações florestais e energéticas.

Nascimento e Moro (2011) apontam que a utilização de biomassa como fonte de energia é uma alternativa viável ao petróleo, visto que é uma matéria-prima renovável, de alta eficiência energética, alta variabilidade e disponibilidade de acordo com o clima e geografia da localidade. Mao et al. (2018) ressaltam que o desenvolvimento e a utilização de energia de biomassa podem ajudar a mudar as formas de produção e consumo de energia e estabelecer um sistema de energia sustentável que possam efetivamente promover o desenvolvimento da economia nacional e fortalecer a proteção do meio ambiente.

Wei et al. (2017) expõem que o etanol pode ser produzido utilizando a biomassa como substrato. Normalmente, duas maneiras principais são necessárias para a conversão da biomassa em etanol: pré-tratamento e hidrólise da celulose na biomassa para gerar açúcares redutores; e utilização dos açúcares redutores para produção de etanol. Os principais desafios das atuais tecnologias de produção de etanol a partir da biomassa são o baixo rendimento e alto custo do pré-tratamento e da hidrólise da celulose.

2.1 Etanol.

Biofuel (2010) caracteriza o etanol como um líquido inflamável usado como solvente, combustível e em bebidas alcoólicas, e possui fórmula química C_2H_5OH . O etanol é produzido a partir da fermentação de biomassa do tipo milho, cana-de-açúcar, beterraba, cereais, entre outros. O Etanol pode ser classificado como primeira, segunda e terceira geração.

A literatura reporta que a fabricação do etanol era voltada inicialmente para preparo de medicamentos, perfumes e de bebidas. Apenas depois da metade do século XIX houve uma abrangência maior no seu uso, com finalidades industriais e fonte energética como agente iluminante. Mais adiante os Estados Unidos e alguns países da Europa começaram a produzir em larga escala, mas o problema estava na disponibilidade da matéria-prima, onde a necessidade de consumo se mantinha à frente da produção (LEÃO 2002). Mendonça (2008) afirma que foi a partir de 1975

com a criação do Proálcool que o Brasil começou a produzir etanol em larga escala e assim aumentou seu poder competitivo de mercado. Ele evidencia ainda que o programa teve altos e baixos e que essa instabilidade era devida principalmente as crises de petróleo. E que em 2003 o país alavancou de vez sua produção de etanol com a criação dos carros movidos tanto à gasolina como à etanol, tecnologia conhecida como *flexfuel*.

2.1.1 Gases de efeito estufa

Bayer et al. (2011) divide as emissões a partir da agricultura em um total global de 22 % das emissões totais de CO₂, 80 % das emissões de N₂O e 55 % das emissões CH₄. No Brasil esse valor é ainda maior e mais alarmante com 75% das emissões de CO₂, 94% das emissões de N₂O e 91% das emissões de CH₄ sejam oriundas de atividades agrícolas, incluindo a conversão de florestas para uso agrícola. Portanto, existe a necessidade real do desenvolvimento de sistemas de produção agropecuária com potencial de retenção de CO₂ atmosférico no solo e de redução das emissões de CH₄ e N₂O para a atmosfera. Contudo, quando se trata de agricultura, não apenas observa-se essa relação com as emissões GEE, mas também a flexibilidade da atividade cuja adoção de técnicas ambientalmente favoráveis, além dos benefícios à qualidade do solo, normalmente representam baixo custo e são de adoção rápida, comparativamente com os setores industriais e de energia.

Gribbin (1990) afirma que o cientista John Hansen, em 1988 enfatizou que haviam fortes evidências de que o aquecimento global teria uma relação de causa e efeito com o efeito estufa, e que isto acarretaria consequências, como o aumento da probabilidade de eventos extremos como ondas de calor no verão em algumas regiões dos EUA.

Godoy (2013) afirma que em 1992 ocorreu a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima, sendo este um dos acordos mais relevantes da atualidade na busca pela redução dos gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera. Desde então, reuniões subsequentes a esse primeiro encontro ocorrem anualmente e, durante a terceira delas em 1997, o Protocolo de Quioto foi criado para servir de base para os debates que perduram até os dias de hoje.

2.2 Protocolo de Quioto

O protocolo de Quioto foi criado em 1997, mas entrou em vigor apenas em 2005 e trata-se do compromisso dos países desenvolvidos ou em transição para o capitalismo em atingir metas pré-estabelecidas para redução das emissões de gases do efeito estufa. Mas os países começaram a negociar e traçar suas próprias metas de redução entre os anos de 2013 e 2020. O Brasil retificou o documento apenas em 2002 e os Estados Unidos apenas se comprometeram com responsabilidades e obrigações que foram definidas pela convenção, mas não ratificaram o protocolo (Ministério do Meio Ambiente - 2016).

Vidal (2003) evidencia o Protocolo de Quioto como uma grande oportunidade para que os países em desenvolvimento busquem o desenvolvimento sustentável, estimulando a produção de energia limpa para a redução das emissões de gases de efeito estufa e, com base na cooperação internacional com países desenvolvidos, beneficiem-se com a transferência de tecnologia e com o comércio de carbono. Para o Brasil em especial, o mecanismo de desenvolvimento limpo pode ser muito interessante, já que aproveita um grande potencial brasileiro para a produção de energia limpa, e possibilita que o país desempenhe papel importante no contexto ambiental internacional.

2.3 Proálcool

Em 14 de novembro 1975 foi criado o Programa Nacional do Álcool, popularmente denominado de Proálcool. O objetivo foi o desenvolvimento de técnicas de otimização dos insumos para a produção de álcool etílico. Em 1973 o preço do petróleo aumentou consideravelmente (aproximadamente 428%), contribuindo para a decisão do governo brasileiro. Inicialmente, entre 1975 e 1979 o foco foi a produção de álcool etílico anidro para ser inserido a produção de gasolina. A partir de 1978 os carros movidos a álcool etílico hidratado começaram a circular (BARROS, 2007).

Para Nitsch (1991) o programa brasileiro denominado Programa Nacional do Álcool (Proálcool) foi, destacadamente, o maior e mais duradouro esforço de substituição de combustível fóssil por biocombustível renovável em termos mundiais.

Os pesquisadores Milanez, Faveret Filho e Rosa (2008), evidenciaram que a extensão territorial e o clima tropical brasileiro fazem com que o país fique em uma colocação privilegiada, principalmente levando em consideração a produção do etanol produzido a partir da cana-de-açúcar. Consolidada na introdução dos veículos com motor flex. No Brasil o etanol é fabricado principalmente pela fermentação da cana-de-açúcar.

Os Estados Unidos produzem a partir, principalmente, do milho que é um material amiláceo. Os autores mostram ainda, que entre 1979 e 1985, a maioria dos carros leves produzidos no Brasil, já eram movidos a etanol o que constituiu a segunda etapa do Proálcool. Neste mesmo período, com o aumento da demanda, foram criadas inúmeras destilarias o que levou o país a produzir, em 1985, 80% do total global. Em contrapartida, ainda na década de 80, com uma redução significativa do preço do petróleo e aumento do preço do açúcar o programa chegou ao fim, pois não havia mais interesse significativo na produção do etanol. Por quase 20 anos seguintes, o setor esteve em crise. Em 2003 houve a introdução dos motores flexíveis, ou flexfuel, que trabalha com a mistura gasolina-etanol. E novamente observou-se um crescimento significativo na produção do mesmo até os dias atuais.

2.4 Resíduos agroindustriais

Raúl et al. (1988) afirmam existir uma quantidade de resíduos de origem vegetal no Brasil concentrados principalmente, nas plantas de industrialização de frutos e similares. O país constitui grande potencial a ser utilizado em programas de obtenção de energia a partir de fontes renováveis.

Evangelhista (2005) afirmou que o resíduo, nada mais é, que a parte da matéria prima não aproveitada durante a produção e quando essa parte é reaproveitada de alguma forma industrial passa a ser chamada de subproduto. Para Aranha et al. (2017), os teores de nutrientes dos resíduos agroindustriais são bastante elevados, entretanto, são pouco explorados para o consumo, pois são necessários tratamentos prévios para garantir sua segurança microbiológica. Coelho et. al. (2001) orienta que é possível observar uma quantidade abundante de cascas, caroços entre outros, nos resíduos advindos principalmente da indústria de

alimentos, os mesmos são passíveis de recuperação e aproveitamento por ser fonte de proteínas, enzimas e óleos essenciais.

Martinez, Montoya e Sierra (2014) realizaram um estudo técnico preliminar, identificando alguns componentes da Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Orgânicos (FORSU), convertendo essa fração em etanol por meio de processos e operações unitárias. Realizou-se um processo básico no qual a biomassa foi transformada em moléculas de açúcar, sendo fermentadas e a partir daí, transformadas em álcool, que com sua posterior destilação, atingiram a pureza desejada.

2.5 Abacaxi (*Ananas comosus* (L.) merril).

Giacomelli (1981) caracteriza o ananás como um fruto cilíndrico ou ligeiramente cônico, constituído por 100 a 200 pequenas bagas ou frutinhos fundidos entre si sobre o eixo central ou coração, sua polpa apresenta cor branca, amarela ou laranja-avermelhada, sendo o peso médio dos frutos de um quilo, dos quais 25% é representado pela coroa. A espécie *Ananas comosus* (L.) Merril. (família Bromeliaceae e gênero *Ananas* Mill) é vastamente distribuída nas regiões tropicais abrangendo todas as cultivares plantadas de abacaxi.

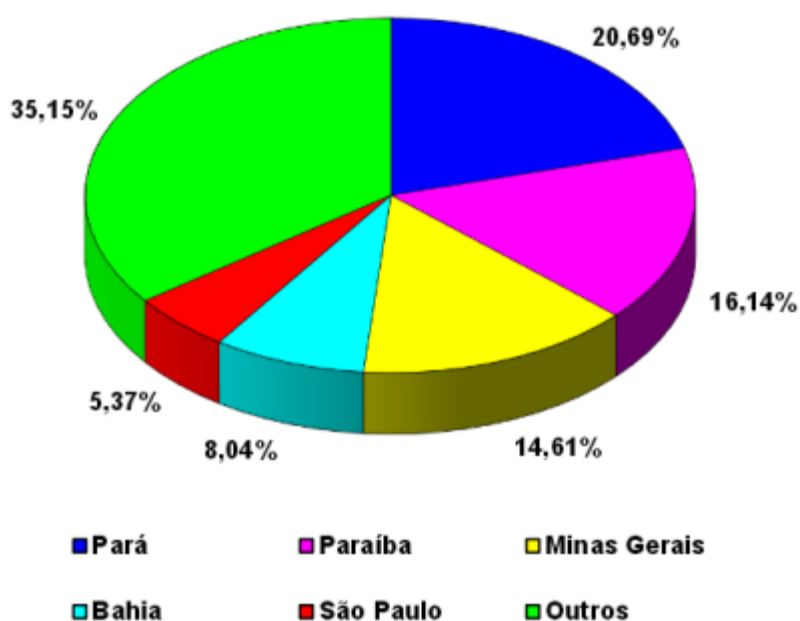
Costa et. al. (2007) em seus estudos, afirmam que o abacaxi é um fruto tropical muito utilizado como matéria prima para a fabricação de diversos produtos alimentícios, destacando-se recentemente a polpa de fruta congelada onde, nesse processo, são gerados resíduos que quando não aproveitados podem se tornar em fonte de poluição. Para Mota et al. (2016) desde que as principais necessidades locais sejam atendidas, como baixas taxas de precipitação e distribuição de precipitação sazonal, a fruta abacaxi representa uma opção de atividade agrícola potencialmente lucrativa para regiões semi-áridas como o norte de Minas Gerais.

Segundo Vaillant et. al. (2001) o abacaxi é uma das frutas tropicais mais cultivadas no país. Mas, por possuir uma cultura bastante exigente a sua produção encontra dois principais problemas, um deles é o processo de florescimento desuniforme que compromete a regularidade da produção e pode resultar em frutos não enquadrados no padrão comercial. Outro problema é que no estado de São Paulo (líder na produção de suco concentrado de abacaxi para exportação) possui

uma presença de fungos causadores da fusariose que afeta marcadamente o desenvolvimento da cultura do abacaxi.

A EMBRAPA (2016) destaca que em 2015 os estados de maior produção nacional de abacaxi foram, em ordem decrescente de produção, Pará, Paraíba, Minas Gerais e Bahia (Figura 1).

Figura 1: Principais estados produtores de abacaxi no Brasil em 2015.



Fonte: EMBRAPA, 2016.

Segundo dados do IBGE (2017), em 2016 a produção de frutíferas atingiu sua maior produção desde 1974, com um valor total de R\$33,3 bilhões. Quando comparado a 2015, houve um acréscimo de no valor de 26,0%, a maior alta desde 2001, quando esta variação tinha sido de 48,6%. Os seis principais produtos concentram 73,2% do valor da produção nacional: laranja (25,1%), banana (25,0%), abacaxi (7,3%), uva (6,4%), maçã (5,0%) e mamão (4,4%).

Dados do IBGE (2018) apontam que em 2017 foram produzidas no Brasil 1.502.598 toneladas de abacaxi, 594.774 toneladas na região Nordeste e 363.330 toneladas no estado da Paraíba.

Conforme abordado pelo SEBRAE (2016) a fruta em calda (fatias ou pedaços) e suco pasteurizado (concentrado ou não), seguido pela produção de

geléias, são os principais produtos da industrialização do abacaxi, tanto no Brasil quanto no exterior. Os resíduos dessa industrialização são utilizados na alimentação animal.

Segundo o Departamento de Informática em Saúde da Escola Paulista de Medicina (2016) o abacaxi *in natura* possui a cada 100g aproximadamente 80g de água, 0,57g de proteínas, 0,12g de gorduras totais, 13,12g de carboidratos, 1,4g de fibra alimentar, 9,85g de monossacarídeos, além dos lipídeos, vitaminas e minerais.

Gondim et al. (2005) avaliaram a composição centesimal e de minerais da casca do abacaxi, utilizando 100g de amostra *in natura* (Tabela 1).

Tabela 1: Teor de nutrientes da casca de abacaxi.

Parâmetro	100g de amostra <i>in natura</i>
	Casca de abacaxi
Umidade (g)	78,13
Cinzas (g)	1,03
Lipídeos (g)	0,55
Proteínas (g)	1,45
Fibras (g)	3,89
Carboidratos (g)	14,95
Calorias (Kcal)	70,55
Cálcio (mg)	76,44
Ferro (mg)	0,71
Sódio (mg)	62,63
Magnésio (mg)	26,79
Zinco (mg)	0,45
Cobre (mg)	0,11
Potássio (mg)	285,87

Fonte: Gondim et al. (2005).

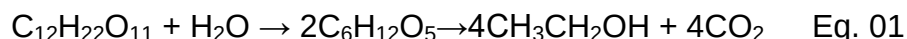
Giu e Maupoey (2018) explicam que o resíduo industrial de abacaxi tem usos potenciais como matéria-prima para a obtenção de produtos de valor agregado, uma vez que contém açúcares simples e complexos que podem ser usados na

fermentação para a produção de diferentes metabolitos, tais como etanol, ácido cítrico ou vinagre.

2.6 Conversão de sacarose em etanol

De acordo com o BNDES (2008) a produção de etanol, como é mais frequentemente praticada no Brasil, pode ser baseada na fermentação direta do caldo tratado, ou de misturas de caldo e melaço (mosto). Ao direcionar o mosto ou o caldo para as dornas de fermentação, adicionam-se leveduras (fungos unicelulares da espécie *Saccharomyces cerevisiae*) que promovem a fermentação por um período de 8 a 12 horas, dando origem ao vinho (mosto fermentado, com uma concentração de 7 a 10% de álcool). Após a fermentação, as leveduras são recuperadas e tratadas para novo uso, enquanto o vinho é enviado para as colunas de destilação. No sistema de produção de etanol a fermentação do caldo da cana com a levedura, utilizada neste processo industrial, *Saccharomyces cerevisiae* se dá devido a ação de duas enzimas: a invertase e a zimase.

A enzima invertase é responsável pela primeira etapa de conversão, em que, as moléculas de sacarose mais a água, são transformadas em açúcares invertidos (glicose e frutose). Já a enzima zimase é responsável pela segunda etapa de transformação que, dependendo da quantidade de oxigênio, tem-se como produto final em meio aeróbio (com oxigênio), CO₂ e H₂O, não sendo interessante para produção de álcool. Já em meio anaeróbio (sem oxigênio) as moléculas dos açúcares invertidos são transformadas em etanol e CO₂. De acordo com Fernandes (2003) as duas moléculas de açúcares invertidos, obtidos através da molécula de sacarose, serão fermentadas e transformadas em quatro moléculas de etanol e quatro moléculas de gás carbônico. Como pode ser observado na equação 01.



Observa-se que, o principal produto de ataque dos microrganismos e consequente conversão no processo fermentativo são os açúcares. Ainda de acordo com Fernandes (2003), os principais açúcares tanto para cristalização e/ou fermentação alcoólica são sacarose, glicose e frutose. Através de sacarimetria é

possível determinar a porcentagem aparente de sacarose contida numa solução de açúcares chamada de POL. Os açúcares redutores (A.R.) são açúcares que reduzem o óxido de cobre do estado cúprico a cuproso, os principais para o setor são os monossacarídeos, glicose e frutose; Os Açúcares Redutores Totais (A.R.T.) podem ser descritos como os A.R. mais açúcares invertidos além de outras substâncias redutoras presentes no caldo, esta análise é realizada analiticamente por oxirredutometria, colorimetria ou cromatografia; Já o S.S.S é a medida dos sólidos solúveis contidos em uma solução impura. O S.S.S é uma das variáveis agroindustriais mais facilmente determinadas em laboratório ou mesmo em campo. Quando se trata de cana madura existe estreita relação entre essa porcentagem e o conteúdo de sacarose na solução. Por consenso, admite-se o S.S.S como sendo a porcentagem de S.S.S contidos em uma solução açucarada, podendo ser analisado por aerômetros e/ou refratômetros, toda a fermentação é avaliada de acordo com o decaimento deste.

2.7 Controle de qualidade do etanol.

As especificações que definem a qualidade final do etanol carburante são determinadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) através do Regulamento Técnico ANP nº3/2011, anexo da Resolução ANP Nº7 de 9 de fevereiro de 2011. Onde, são coletadas amostras para realização de ensaios de acordo com a versão mais atualizada dos métodos correspondentes publicados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e American Society for Testing and Materials (ASTM). Na Tabela 2 verifica-se quais são os limites e métodos utilizados para o etanol hidratado combustível referentes a este estudo e descritos pela Resolução ANP nº 7, de 9.2.2011 – DOU 10.12.2011(Anexo 1).

Tabela 2: Ensaios realizados no etanol hidratado combustível (EHC).

Característica	Unidade	Limite (EHC)	Método	
			NBR	ASTM
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	Visual	
Cor	-	Não pode conter nenhum corante	Visual	
Acidez total Max.	mg/L	30	9866	-
Condutividade elétrica, máx.	μS/m	350	10547	-
Massa específica a 20°C,máx.	kg/m ³	811,0	5992 e 15639	D4052
Teor alcoólicomin.	% volume	95,1	5992 e 15639	-
	% massa	92,5		
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	6,0 a 8,0	10891	-

Fonte: ANP, 2011.

Pereira, Lima e Silva (2016) discorrem sobre a importância do controle da acidez, do pH e da condutividade, pois estes parâmetros podem interferir nas partes metálicas, caracterizando fenômenos de corrosão, do automóvel, nos tanques de armazenamento e transporte, bem como nos reservatórios existentes nos postos de abastecimento. O teor alcoólico, tanto em % de massa quanto em % de volume, expressa os limites de álcool-água que contém na solução.

Segundo Gonçalves et al. (2013) para o controle de qualidade de etanol hidratado, um dos parâmetros mais utilizados é massa específica, uma vez que está diretamente relacionada ao teor de água contido no produto. Bem como o teor de etanol também é um parâmetro importante para a avaliação da qualidade, pois está relacionado com a pureza do etanol combustível e a possíveis contaminações com água, hidrocarbonetos, metanol e álcoois superiores.

3MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As pesquisas foram desenvolvidas em parceria com a usina Japungu Agroindustrial S/A, produtora de etanol de primeira geração carburante hidratado e anidro, situada na cidade de Santa Rita – PB. Foi utilizada a casca do abacaxi como matéria-prima para esta produção, e realizado o processo sem alteração dos equipamentos já empregados pela indústria, cuja matéria-prima é a cana-de-açúcar.

O processo de produção do etanol a partir do suco da casca do abacaxi foi separado em 3 etapas para realização de suas respectivas análises, são eles: preparação da matéria prima, fermentação e destilação (Caldas, 2005).

Para uma maior veracidade e relevância da pesquisa, o ensaio foi realizado em duas etapas. Apenas a partir do segundo ensaio que após a etapa de fermentação alcoólica do suco da casca do abacaxi, o vinho resultante foi destilado em um alambique com capacidade para 25 litros produzindo a solução hidroalcoólica, que foi conservada em um recipiente de vidro e mantida à temperatura ambiente. A redestilação foi feita no Laboratório de Análises e Pesquisas de Bebidas Alcoólicas, no Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, esta solução foi redestilada em um destilador de colunas Solab, modelo SL- 77, que contém quatro barreiras que simulam pratos teóricos de uma coluna de destilação.

3.1 Primeira etapa: preparação da matéria prima

A matéria prima foi oriunda do refeitório da usina Japungu Agroindustrial S/A. Para preparação do suco foi processado 9 kg de casca do abacaxi. Para isso, foram necessários 20 litros de água e 2 litros de melaço, ficando a solução com 25L, pois 3L resultou de resíduos de frutas da própria casca. A adição do melaço foi para atingir o S.S.S inicial de 13%. Em seguida a solução foi aquecida a 32°C (temperatura adequada para ativação da levedura *Saccharomyces cerevisiae*) iniciando assim com 25L do suco.

Foi adicionado, antes da adição da levedura, os nutrientes: sulfato de amônio (1,7g/l), fosfato de potássio monobásico (1g/l), sulfato de magnésio (0,5g/l), extrato de levedura (2g/l) e o antibiótico do tipo Kamoran (0,005g/l) para controle de

bactérias. Após a preparação da matéria prima foi necessário realizar análises físico-químicas.

3.1.1 Sólidos Solúveis em Solução.

Para a determinação da quantidade de S.S.S em suspensão na solução inicial, foi utilizado um refratômetro de bancada Bellingham + Stanley, modelo RFM 712 (Figura 2). Para a calibração, foi necessária, a leitura da água destilada, em seguida filtrou-se e gotejou-se a amostra no leitor do refratômetro, para leitura dos S.S.S.

Figura 2: Refratômetro.



Fonte: Acervo pessoal, 2017.

3.1.2 Potencial Hidrogeniônico (pH).

O pH é um fator significativo para as fermentações alcoólicas devido à sua importância tanto no controle da contaminação bacteriana, quanto ao seu efeito sobre o crescimento da levedura, taxa de fermentação e formação de subprodutos (SOUZA, 2009). O pH do meio considerado deve se encontrar entre 4.5 e 5, quando

se trata da levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Desta forma, averigua-se o mesmo, para que se necessário, haja uma correção com ácido sulfúrico, antes da adição da levedura. A determinação do pH foi realizada em um pHmetro de bancada Quimis, modelo Q400AS. (Figura 3).

Figura 3: pHmetro.



Fonte: Acervo pessoal, 2017.

3.1.3 Açúcar Redutor Total - ART

Corrêa et al (2013) demonstram que o método oficial para a determinação dos açúcares no mosto, suco e vinho é o método volumétrico de Lane-Eynon que se baseia na redução completa de um volume conhecido do reagente de cobre alcalino (solução de Fehling) a óxido cuproso pelos açúcares redutores. A fim de analisar a porcentagem em peso de açúcares totais contidos no suco da casca do abacaxi, compreendendo sacarose, glicose, frutose, foi pesado 10g da amostra, adicionado 10ml de HCl em seguida, a mistura foi aquecida durante 15 minutos em banho-maria. Após este processo, a mistura foi colocada em um balão volumétrico de 500 ml e após esfriar adicionou-se 3 gotas de fenolftaleína e titulou-se a mesma com NaOH até que a mudança da coloração do marrom para o vinho fosse verificada.

Concluída a titulação, adicionou-se água destilada até que o balão volumétrico fosse completado (500ml). A solução diluída foi colocada em uma bureta de 50 ml, também foi necessário preparar o equipamento Redutec (Figura 4). No Redutec Marconi, modelo MA086, adicionou-se água destilada em sua caldeira (balão inferior) até a água atingir o ponto de ebulição. Logo após, acrescentou-se 10 ml de Fehling A-B e 15 ml da amostra diluída, após dois minutos adicionou-se duas gotas de azul de metileno. E gotejou-se o restante da amostra até ocorrer o ponto final da titulação.

Figura 4: Redutec



Fonte: Acervo pessoal, 2017.

3.1.4 Açúcar Redutor - AR

Os açúcares redutores predominantes no caldo da cana-de-açúcar são os monossacarídeos, glicose e frutose, são assim chamados por possuírem grupo carbonílico e cetônico livres, capazes de se oxidarem na presença de agentes oxidantes em soluções alcalinas. Os métodos químicos clássicos conhecidos para a

análise de açúcares redutores são na sua maioria fundamentados na redução de íons cobre em soluções alcalinas (solução de Fehling) um método bastante conhecido e utilizado nas indústrias é o método Lane-Eynon, onde o cobre do reativo de Fehling (solução alcalina de sulfato de cobre em tampão de tartarato duplo de sódio e potássio) é reduzido a óxido cuproso. A solução de Fehling é primeiramente padronizada utilizando-se uma solução de glicose a 1%. E a partir disto calcula-se o fator de conversão para ser usado como parâmetro nas análises das amostras (SILVA et al, 2003).

Não foi preciso modificar o método para a amostra com suco da casca do abacaxi pela composição dos açúcares. Neste sentido, em um balão volumétrico com capacidade de 250 ml, foi colocado entre 8 e 12 ml da amostra em estudo, e completou-se com água destilada até atingir a capacidade total do balão. A solução diluída foi colocada em uma bureta de 50 ml. Depois de atingido o ponto de ebulição da água, acrescentou-se 2 ml de solução Fehling A-B e 20 ml da amostra. Após o tempo de dois minutos, adicionou-se 2 gotas de azul de metileno. Gotejou-se o restante da amostra diluída, até completar o final da titulação, quando o indicador muda a coloração do azul à marrom escuro. De acordo com o valor da diluição e do volume gasto, é possível encontrar o valor dos açúcares redutores (Equação 02).

$$A.R = \left(\frac{D * 0,01 * 100}{V.G} \right) * F \quad \text{Eq. 02}$$

Em que:

V.G.= Volume gasto;

D= Diluição;

F= Fator de transformação.

3.2 Fermentação

Ao suco processado foi adicionado 30%, do seu valor, em levedura de processo, *Saccharomyces cerevisiae*, da Usina em questão, já tratada com ácido sulfúrico e água. O monitoramento da fermentação é feito através do S.S.S, que deve diminuir gradativamente até que o mesmo esteja com o menor valor possível e

após isto, levado a repouso para decantação e separação do vinho e da levedura. Bem como, o controle da temperatura que se manteve em 32°C.

Lima, Basso e Amorim (2001) relatam que as temperaturas na faixa de 26 a 35°C são consideradas ótimas para a produção industrial de etanol, mas não raramente, a temperatura nas destilarias alcança 38°C. À medida que a temperatura aumenta, aumenta a velocidade da fermentação, mas favorece a contaminação bacteriana, ao mesmo tempo em que a levedura fica mais sensível à toxidez do etanol. O controle da temperatura pode ser realizado de duas maneiras: com serpentinas de resfriamento instaladas no interior dos fermentadores, ou trocadores a placas com bombas de recirculação. Nenhum foi necessário ao trabalho. Durante a fermentação foram realizadas análises microbiológicas para acompanhamento do comportamento e contaminação microbiológica.

De acordo com Vieira et al. (2009) o etanol pode ser obtido por via degradativa, sintética e fermentativa. No Brasil a via de obtenção mais utilizada, e de relevância ao trabalho, é a fermentativa por questões econômicas, domínio de tecnologia e disponibilidade de biomassa.

Foram realizadas as seguintes análises na etapa da fermentação:

3.2.1 Sólidos solúveis em suspensão.

A determinação do S.S.S seguiu a metodologia da etapa da extração, porém foi necessário realizar a cada intervalo de uma hora durante a fermentação até que houvesse a estabilização, indicando que o processo da fermentação foi finalizado. De acordo com Silva et al. (2008) o fim do acompanhamento do processo de fermentação é determinado, quando o consumo de açúcares cessa ou quando o valor dos S.S.S se repete ou mantém-se constante.

3.2.2 Acidez.

Carvalho e Monteiro (2011), afirmam que a contaminação bacteriana produz metabólitos tóxicos que inibem as leveduras, favorecendo a floculação e ocasionando perdas de eficiência na fermentação. Dentre estes metabólitos, destaca-se a produção de ácidos orgânicos. Enfatizam que é necessário ter um

controle rápido e eficaz para minimizar a contaminação bacteriana e, por consequência, reduzir a acidez do meio. De forma que o controle microbiológico e a quantificação dos níveis de acidez do mosto são ferramentas indispensáveis para o controle e prevenção de tais problemas.

A análise de acidez foi efetuada segundo o Instituto Adolf Lutz (1985), para a titulação foi adicionado 2ml da amostra, 100ml de água destilada, 5 gotas de fenolftaleína e só então titulou-se com adição de NaOH 0,1mol/l, em erlenmeyer com capacidade de 250 ml.

Para resultado da acidez utiliza-se a Equação 03:

$$\text{Acidez} = \frac{49 * V.G * M}{2} \quad \text{Eq. 03}$$

Em que:

V.G = Volume Gasto;

M = Molaridade da solução de hidróxido de sódio.

3.2.3 Açúcar Redutor Total (vinho);

A quantidade de açúcares redutores totais, tal qual o S.S.S, do vinho (solução hidroalcoólica fermentada sem as leveduras) é inversamente proporcional ao teor alcoólico, tendo em vista que os açúcares nesta etapa foram convertidos em álcool e gás carbônico, como já descrito anteriormente. Assim como na extração, para análise dos açúcares redutores totais do vinho também foi utilizado o equipamento redutec.

3.2.4 Teor Alcoólico do Vinho.

Realizado em um ebuliômetro de bancada, capaz de determinar o teor alcoólico em °GL (% vol.), construído em aço inox. A análise foi baseada na literatura reportada por Silva (2018), em que, depois de calibrado com água destilada, foi adicionado 50mL da amostra. A temperatura de ebulição mostrada no termômetro foi anotada e plotada na régua de determinação de concentração alcoólica, desta forma, foi possível verificar a graduação alcoólica.

3.2.5 Microbiologia

Durante a fermentação as análises microbiológicas foram determinadas para verificar o comportamento e adaptação das leveduras ao novo meio, pois sendo a levedura utilizada vinda do processo em que o meio é o caldo da cana-de-açúcar, a sua reação à mudança repentina era desconhecida. Estudos de Bayrock e Ingledew (2001) mostram que a contaminação bacteriana é certamente um dos fatores preponderantes dentre aqueles que podem afetar a fermentação alcoólica na indústria sucroalcooleira, pois está sempre presente em processos industriais de produção de etanol por via fermentativa.

Freitas e Romano (2012) afirmam que no processo industrial de fabricação de álcool, um fator limitante à otimização do processo é a contaminação bacteriana devido ao desenvolvimento de microrganismos na fermentação alcoólica, podendo ocasionar diversos problemas, como o consumo de açúcar e etanol por eles, produção de gomas, inibição e queda da viabilidade das leveduras devido às toxinas e ácidos excretados no meio durante a fermentação alcoólica, principalmente, ácido láctico e acético.

3.2.5.1 Viabilidade celular e contaminação por bastonetes.

Steckelberg (2001) enfatiza que a viabilidade, é sem dúvida um aspecto importante no controle da fermentação alcoólica. Quanto maior esse número melhor será o desempenho do processo. Sendo ambiente das dornas de fermentação não propriamente ideal para manutenção da viabilidade celular um controle minucioso deve ser feito nas unidades produtoras. Com relação a contaminação, Lima, Basso e Amorim (2001), explicam que na fermentação industrial, pela dimensão do processo, nem sempre é conduzida em condições ideais de assepsia, a contaminação bacteriana, principalmente de *Lactobacillus* e *Bacillus*, está sempre presente e dependendo de sua intensidade, compromete o rendimento do processo fermentativo. As altas temperaturas de fermentação favorecem a contaminação bacteriana, o aumento do tempo de fermentação e o estresse da levedura. A contaminação bacteriana associa-se ao aumento da formação de ácido láctico e, embora não haja uma confirmação definitiva sobre a causa da floculação da

levedura, considera-se, na indústria, que esta contaminação, é a principal responsável pelos problemas encontrados na fermentação alcoólica.

Para analisar a viabilidade celular e contaminação por bastonetes é utilizado o método de coloração com azul de metileno, onde as células vivas possuem uma membrana que não permite a coloração das mesmas. Para as contagens foi utilizado um microscópio óptico comum para leitura realizada na câmara de Neubauer. Para o preparo 0,5 ml da amostra do suco diluiu-se com azul de metileno, a quantidade do azul de metileno é diretamente proporcional a quantidade de leveduras, e este número de células deve estar entre 40 e 45 por campo, na câmara de Neubauer (Equação 04):

$$\text{Diluição} = \left(\frac{\text{volume de azul de metileno}}{2} \right) - 0,5 \quad \text{Eq. 04}$$

A amostra diluída foi colocada na câmara de Neubauer e levada ao microscópio óptico com objetiva de aumento de 400x para leitura de viabilidade e contaminação. Sendo contabilizados leveduras vivas, mortas e os bastonetes.

Para viabilidade em porcentagem é utilizada a Equação 05:

$$\text{viabilidade \%} = \left(\frac{\text{n}^\circ \text{decélulas} \frac{\text{vivas}}{\text{ml}}}{\text{n}^\circ \text{decélulas} \frac{\text{vivas}}{\text{ml}} + \text{n}^\circ \text{decélulas} \frac{\text{mortas}}{\text{ml}}} \right) * 100 \quad \text{Eq. 05}$$

Para resultado da contaminação em porcentagem é utilizada a Equação 06:

$$\text{Contaminação \%} = \left(\frac{\text{n}^\circ \text{ de células vivas/ml}}{\text{n}^\circ \text{ de bastonetes/ml}} \right) * 100 \quad \text{Eq. 06}$$

3.2.5.2 Plaqueamento.

Segundo Silva e Junqueira (1995) o plaqueamento é um método geral para a contagem de diferentes grupos microbianos, bem como gêneros e espécies. Isto ocorre porque o princípio do método se baseia na premissa de que cada célula microbiana presente em uma amostra irá formar, quando fixada em um meio de cultura sólido adequado, uma colônia visível e isolada. Como as células microbianas muitas vezes ocorrem em agrupamentos, não é possível estabelecer uma relação direta entre o número de colônias e o número de células. A relação correta é feita entre o número de colônias e o número de “unidades formadoras de colônias”(UFC), que podem, ser tanto células individuais como agrupamentos característicos de certos microrganismos.

Andrietta, Steckelberg e Andrietta (2006) expõe que um processo de fermentação considerado sadio deve apresentar níveis de bactérias próximo a 10^5 células.ml⁻¹. Assim, o meio de cultura utilizado foi o MRS, cultivo para lactobacillus, para contagem de bactérias produtoras de ácido. A composição encontra-se na Tabela 3.

Tabela 3: Meio de cultura para lactobacillus.

MRS (Man. Rogosa y Sharpe)	
Peptona universal	10,0 g
Extrato de carne	5,0 g
Extrato de levedura	5,0 g
D+ glucose	20,0 g
Di-potássio hidrogenado fosfato	2,0 g
Polioxietilensorbitanmonooleato (Tween 80)	1,0 g
Acetato sódio	5,0 g
Sulfato magnésio	0,1 g
Sulfato manganês	0,05 g
Ágar	12,0 g
Água destilada	1000 mL

Fonte: Melo, 2004.

O preparo das placas de petri foi realizado através da esterilização das mesmas na autoclave Quimis vertical (Figura 5), à 120°C e 1kgf/cm² por 20 minutos. Após o resfriamento das mesmas, foi adicionado 10 ml de meio de cultura MRS em cada placa. As placas com meio foram levadas a geladeira para resfriamento, para que o meio de cultura solidificasse, antes do plaqueamento.

Figura 5: Autoclave



Fonte: Acervo pessoal, 2017.

Para o preparo das amostras em tubos de ensaio com capacidade de 10ml foi adicionado 1ml de amostra em tubos de ensaio com 9mL de água destilada e esterilizada, neste caso a diluição é 10^{-1} , a diluição deve estar de acordo com a quantidade de colônias, para aumentar a diluição é retirado 1mL da amostra de 10^{-1} ou 1/10 e colocado em outro tubo de ensaio com 9mL de água destilada e esterilizada, neste caso, a diluição é de 10^{-2} ou 1/100. Prontas as placas e as amostras, o plaqueamento foi realizado próximo ao bico de bunsen para evitar contaminação externa, foram retirados 0,5ml dos tubos com amostra diluída e

adicionado às placas de petri com meio de cultura, cada amostra foi feita duplicada para a realização de uma média final. As placas com amostra foram levadas a estufa de 30 a 32°C e em um período de 42h (temperatura e período ideais para crescimento das células). Após as 42h, as placas foram retiradas e levadas ao contador de colônias CP 608 (Figura 6), onde foi avaliado o crescimento microbiano.

Figura 6: Contador de colônias.



Fonte: Acervo pessoal, 2017.

3.3 Destilação

O caldo resultante do processo de fermentação foi decantado e o vinho delevurado foi levado ao processo de destilação.

Esta etapa teve início na usina Japungu Agroindustrial, 25l do vinho foram destilados em um alambique, produzindo 1,5L de uma solução hidroalcoólica. Esta mesma solução foi redestilada no Laboratório de Análises e Pesquisas de Bebidas Alcoólicas – LBA, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba. A redestilação foi realizada em um destilador Solab, modelo SL-77, de

bancada de vidro que contém quatro barreiras substituindo pratos teóricos de uma coluna de destilação.

Conforme ressalta Junqueira (2010), a destilação alcoólica do vinho, consiste na separação mediante vaporização, de misturas líquidas contendo substâncias voláteis miscíveis nos seus componentes individuais, ou em grupos de componentes.

3.3.1 Teor alcoólico:

Segundo a ANP (2011) o teor alcoólico deve ser dado em % de Volume, com resultados entre 95,1 e 96,0 °GL, e/ou % de massa, com resultados entre 92,5 e 93,8 INPM, ambos descritos pela NBR 5992 e NBR 15639. Para esta análise foi colocado 1L da amostra na proveta, depois o termômetro e o densímetro. Através dos resultados de densidade e temperatura foi possível encontrar o °GL e INPM na tabela alcoolométrica baseada na ABNT e descrita pela SindiPetróleo (2015), (Anexo 02).

3.3.2 Potencial Hidrogeniônico do etanol

Este resultado também descrito pela ANP (2011) baseia-se na norma NBR 10891, e evidencia que o pH do etanol hidratado carburante deve estar entre 6,0 e 8,0.

3.3.3 Condutividade:

A condutividade elétrica máxima para etanol hidratado carburante descrito pela ANP (2011) baseia-se na norma NBR 10547, a mesma não pode ultrapassar o valor de 350 $\mu\text{S/m}$. A análise foi realizada em um condutivímetro de bancada Digimed, modelo DM – 22 (Figura 7).

Figura 7: Condutivímetro.



Fonte: Acervo pessoal, 2017.

Um resultado de condutividade acima do permitido demonstra que pode haver substâncias que não deveriam aparecer ou que estão acima da quantidade permitida.

3.3.4 Acidez Total.

Simões (2017) destaca a importância da análise de acidez total como indicador do grau de corrosão em que o motor automotivo está exposto. Para determinação do índice de acidez total do etanol combustível o método analítico exigido pelos regulamentos nacionais e internacionais é o titulométrico.

Sobral (2009) ressalta que uma das principais adversidades do bioetanol usado como combustível é o seu potencial corrosivo, visto que ele diminui consideravelmente a vida útil dos componentes automotores, de forma a contribuir frequentemente para a imposição de barreiras técnicas à comercialização do bioetanol, e o desenvolvimento de métodos e técnicas capazes de avaliar e garantir a sua qualidade como combustível.

A acidez total de etanol é expressa como a quantidade de ácido acético (mg), por quantidade de amostra (l). Ainda de acordo com a ANP (2011) a acidez total máxima, em miligramas de ácido acético, não pode ultrapassar 30mg/l, seu método é definido pela norma NBR 9866, em que, uma proveta de 100ml adicionou-se 50ml da amostra e 50ml de água destilada; a amostra diluída foi levada a um erlenmeyer de 250ml, gotejou-se fenolftaleína e só então foi realizada a titulação com uso de NaOH 0,02N, atingindo a coloração rosa no ponto final da titulação.

4RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

4.1 Eficiência da Extração

Foram preparados 23l de suco (20l de água, 3l de resíduos da fruta na casca) diluído (Figura 8), mantido à 32°C para que durante a fermentação, as leveduras não sofressem estresse térmico e estivessem em temperatura ideal de trabalho.

Figura 8: Suco da casca do abacaxi peneirado.

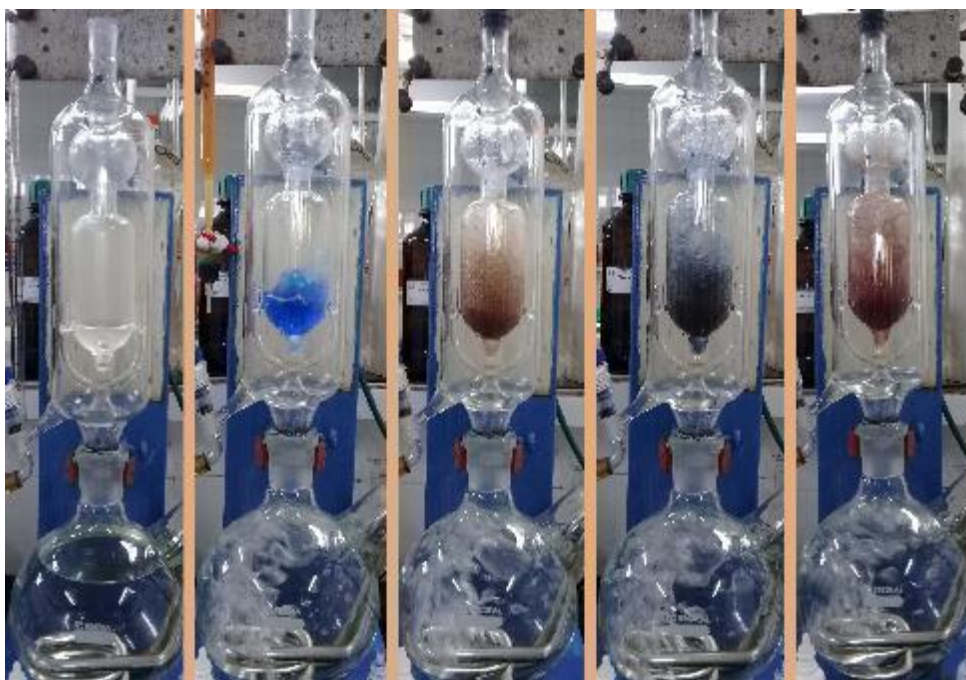


Fonte: Acervo pessoal, 2017.

No primeiro ensaio, o caldo misto tinha o S.S.S em 7,0%, mas para ajuste do mesmo, foi adicionado 2l de melaço, ficando com 13% de S.S.S, pH 4,8 (não foi necessário adicionar ácido sulfúrico (H_2SO_4) pois o abacaxi já é bastante ácido, o pH adequado para levedura, deve ficar entre 4,5 e 5, ficando com 25l de caldo misto. O resultado do ART foi de 7,9 %. O ART depende muito das condições da matéria prima, mas não deve ficar abaixo de 7,0%, ou influenciaria diretamente na fermentação, prejudicando a mesma. O AR foi de 0,4 % e a POL 7,0 % (este valor sempre é menor que o valor do ART, pois não lê todos os açúcares) e uma pureza de 78%.

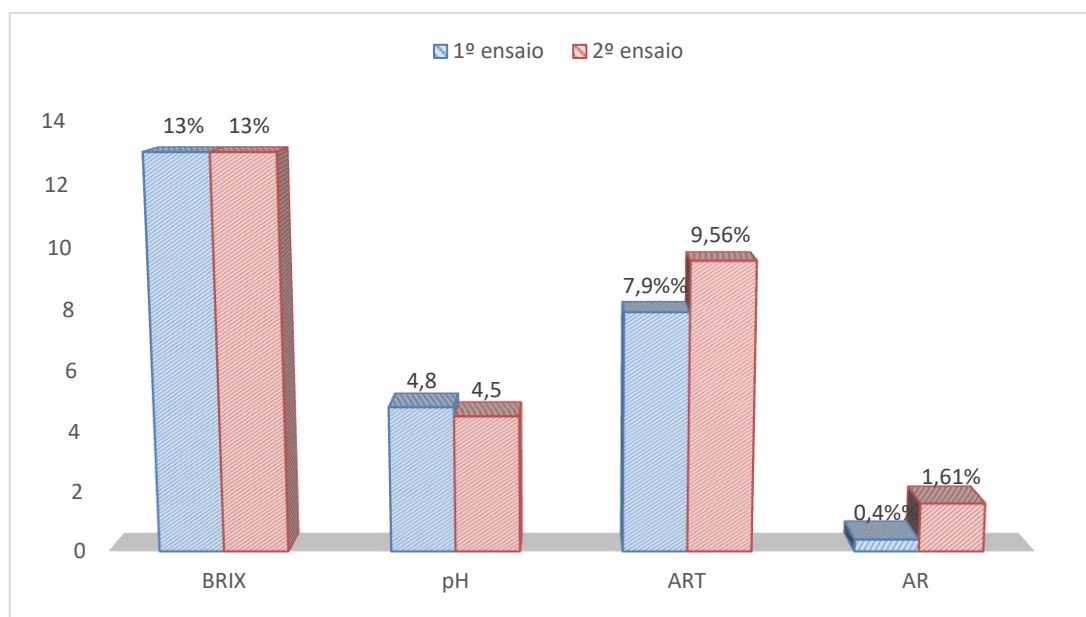
No segundo ensaio, seguiu-se a padronização com o melaço e devido a acidez presente na matéria prima, não foi necessário adicionar o ácido sulfúrico (H_2SO_4). Resultado do S.S.S foi 13%, o pH de 4,5, o ART de 9,56%. A Figura 9, mostra a mudança na coloração do caldo misto do início ao final no sistema Redutec. Os ensaios evidenciaram que alguns valores no segundo ensaio foram mais elevados do que os verificados no primeiro ensaio. Provavelmente deve-se ao fato do abacaxi ter sido mais maduro. O resultado do AR ficou em 1,61%, o comparativo destes dados podem ser melhor visualizados na Figura 10.

Figura 9: ART do misto.



Fonte: Acervo Pessoal, 2018

Figura 10: Comparativo entre os ensaios 1 e 2.



Fonte: Acervo Pessoal, 2018.

4.2 Fermentação

O processo da fermentação nos dois ensaios durou entre 4 e 4:30h, sendo este considerado um tempo ótimo. A Figura 11 mostra o início da fermentação alcoólica do suco da casca de abacaxi, 25l mais 1/3 deste valor em levedura de processo, que foi realizado em batelada, onde houve apenas uma alimentação em um recipiente com capacidade para 50l.

Figura 11: Início do processo fermentativo.



Fonte: Acervo Pessoal, 2018.

O acompanhamento da fermentação foi realizado a partir do S.S.S analisado a cada meia hora. Na Tabela 4, é possível observar o decaimento de S.S.S nos dois casos. Observa-se que das 15 as 16:30h a fermentação é tumultuosa, com rápido consumo do substrato, ou seja, alta atividade dos microorganismos. Numa segunda fase, das 16:30h às 20h menos tumultuosa, observa-se menor atividade das leveduras.

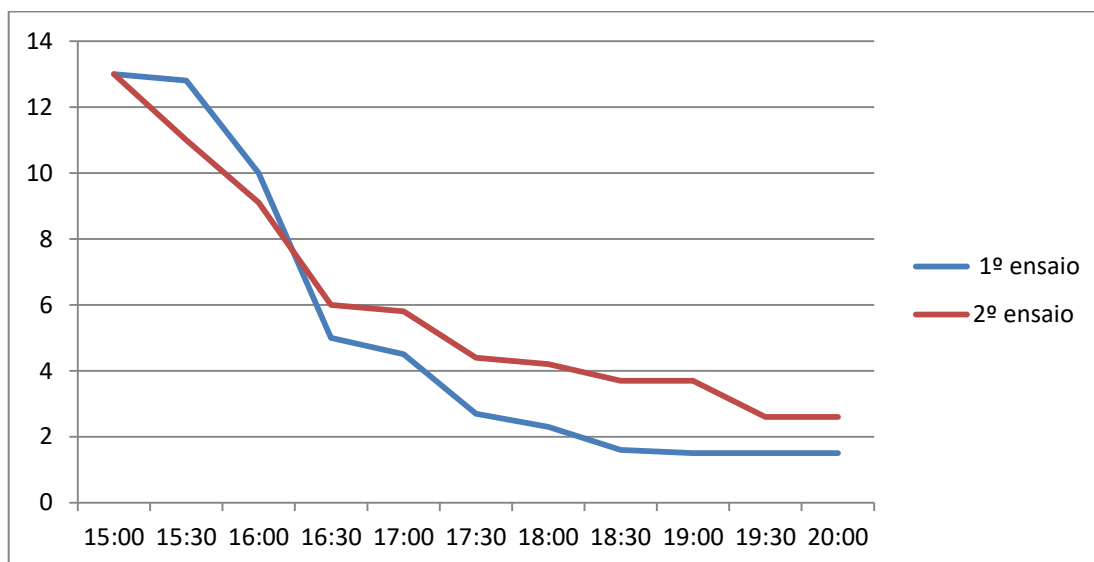
Tabela 4: Decaimento de S.S.S (%)

HORA	1º ensaio	2º ensaio
15:00	13,0	13,0
15:30	12,8	11,0
16:00	10,0	9,1
16:30	5,0	6,0
17:00	4,5	5,8
17:30	2,7	4,4
18:00	2,3	4,2
18:30	1,6	3,7
19:00	1,5	3,7
19:30	1,5	2,6
20:00	1,5	2,6

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

A Figura 12, mostra o decaimento da curva de S.S.S.

Figura 12: Curva de decaimento do substrato.



Fonte: Acervo pessoal, 2018.

Nos dois casos o processo de fermentação foi iniciado às 15h, em que foi adicionado 30% de levedura de processo e dado início a de fermentação com S.S.S de 13%, e entre as 19 e 19:30h ocorreu a estabilização no processo da fermentação com o S.S.S de 1,5% e 2,6% respectivamente. Provavelmente a quantidade final de S.S.S se deve principalmente pela quantidade de infermentescíveis presentes no melaço. A média da eficiência da fermentação calculada de acordo com a porcentagem da diferença do substrato inicial pelo substrato final dividido pelo substrato inicial foi de 84,23%. de Peixoto (2002) afirma que na composição do melaço quanto aos açúcares, adicionado ao caldo misto para elevação do S.S.S, pode-se encontrar açúcares redutores, glicose, frutose e manose, bem como um composto redutor infermentescível denominado de glutose e já identificado como mistura desuniforme de diversos compostos. Quando numa fermentação as leveduras estão trabalhando em conformidade com o esperado, mas o S.S.S não continua a diminuir, pode-se associar esta estática aos compostos infermentescíveis.

Dos parâmetros observados no vinho final, na primeira e segunda amostra respectivamente, obteve-se teor alcoólico de 5,7°GL e 55°GL, ART de 0,17% e 0,13% e acidez de 2,3mg/l e 2,94mg/l.

A Figura 13 mostra a mudança na coloração durante a análise de acidez do vinho da segunda amostra. Dados observados na Tabela 5, e para uma destilação adequada, este teor alcoólico deve ficar entre 5 e 8°GL, o ART não deve ultrapassar 0,2% (acima deste valor pode-se considerar que houve perda de açúcar no processo) e acidez não pode ultrapassar 3, sendo então considerado um vinho de qualidade. Nos dois casos o °GL pode ser comparado ao teor alcoólico da batelada do processo fermentativo da cana de açúcar, onde o mesmo geralmente se mantém entre 5 e 6°GL, de forma que as duas amostras foram consideradas apropriadas para seguir ao processo de destilação.

Nesta etapa de fermentação, não foi necessário adaptação da infraestrutura, bem como nos equipamentos de análise para utilização da matéria-prima (abacaxi), de forma que é possível a utilização deste resíduo durante a entressafra do setor sucroalcooleiro.

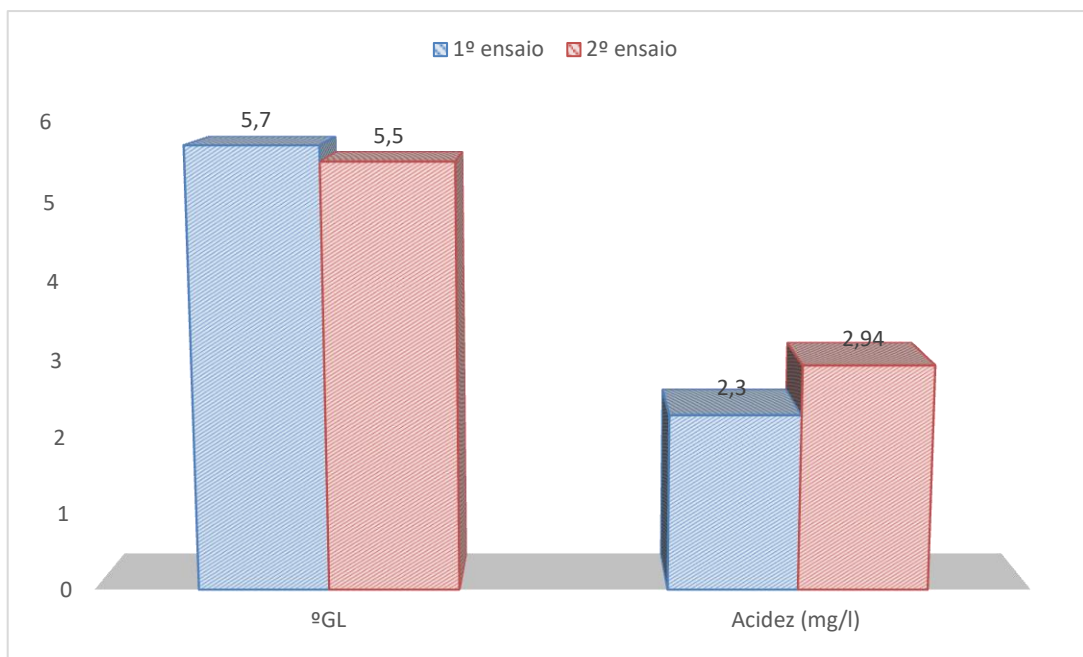
Figura 13: Momento da reação da análise de acidez do vinho.



Fonte: Acervo pessoal, 2018.

Na figura 14 pode-se observar melhor o comparativo, descrito na Tabela 06, dos resultados de °GL, ART e acidez, entre o primeiro e o segundo ensaio.

Figura 14: Comparativo entre o vinho do 1º e 2º ensaio.



Fonte: Acervo pessoal, 2018.

4.2.1 Microbiologia.

Quanto as análises microbiológicas, foram analisadas, uma no início do processo e outra no final, a fim de obter-se a média. A viabilidade celular da levedura, observada no microscópio de varredura, teve uma média de 92,74 e 89,6%, sendo este considerado um percentual alto, bem como tem-se uma média de brotamento em 9,57 e 7,40%, mas também se obteve um número elevado da contaminação, com 92,60 e 71,40% nos resultados da primeira e segunda amostra respectivamente, (Tabela 5), este número elevado pode ser associado ao fato da levedura ser decorrente do processo, ou seja, a levedura já estava ativa e trabalhando com caldo de outra matéria-prima (cana-de-açúcar).

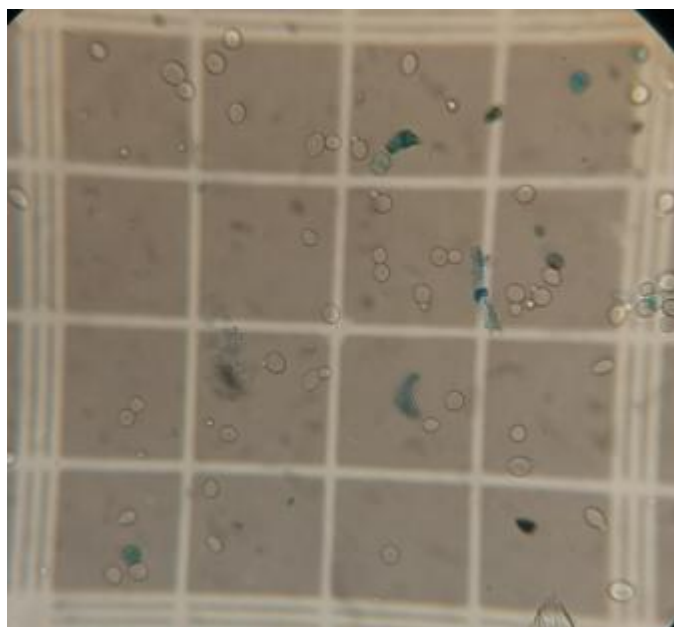
Tabela 5: Comparativo da microscopia.

	1º ensaio	2º ensaio
Viabilidade %	92,74	89,60
Brotamento %	9,57	7,40
Contaminação %	92,60	71,40

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

Na figura 15 é apresentada a contagem microscópica em apenas um dos quadrantes da câmara de Neubauer realizada no 1º ensaio.

Figura 15: Contagem na Câmara de Neubauer.



Fonte: Acervo pessoal, 2017.

Ainda na microbiologia, o resultado do plaqueamento está descrito na Tabela 6, a mesma compara as análises realizadas nos dois ensaios.

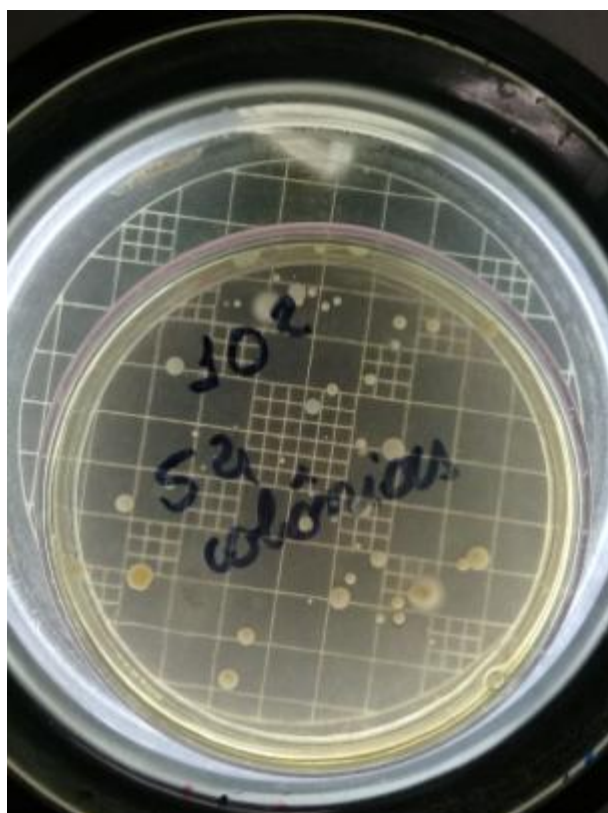
Tabela 6: Contagem de colônias.

- Ensaio	- Diluição	1º ensaio Colônias	2º ensaio Colônias
1	10^2	89	48
2	10^2	82	54
3	10^2	85	50
Média	-	853	540
UFC/ml (/0,1)	-	$8,5 * 10^4$	$5,4 * 10^4$

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

Na figura 16 verifica-se a placa do segundo ensaio. Observa-se que no primeiro ensaio a média da contaminação estava relativamente maior que no segundo ensaio com os valores de $8,5 * 10^4$ e $5,4 * 10^4$ respectivamente UFC/ml. As unidades Formadoras de Colônias são importantes para uma visualização da contaminação bacteriana, onde a mesma não deve estar em níveis acima de 10^5 .

Figura 16: Contagem de colônias de bactérias.



Fonte: Acervo pessoal, 2018.

4.3 Destilação

O primeiro ensaio foi descartado após a produção e devidas análises do vinho. Apenas o segundo ensaio foi levado a terceira etapa. Em um primeiro momento foi realizada a destilação em um alambique com capacidade para 25l (Figura 17), no final do processo, obteve-se a solução hidroalcolica com parametros equivalentes a aguardente. Para a obtenção do álcool hidratado, foi necessário redestilar a amostra. A mesma, foi acondicionada em um recipiente de vidro e levada para o Laboratório de Análises e Pesquisas de Bebidas Alcoólicas – LBA /UFPB. Essa amostra foi redestilada em um destilador de bancada Solab, modelo SL – 77 (Figura 18) que possui quatro barreiras simulando pratos teóricos de uma coluna de destilação fracionada. Este processo foi necessário para que os parâmetros que certificam o álcool hidratado, atendam as normas definidas pela Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Figura 17: Destilação em alambique.



Fonte: Acervo pessoal, 2018.

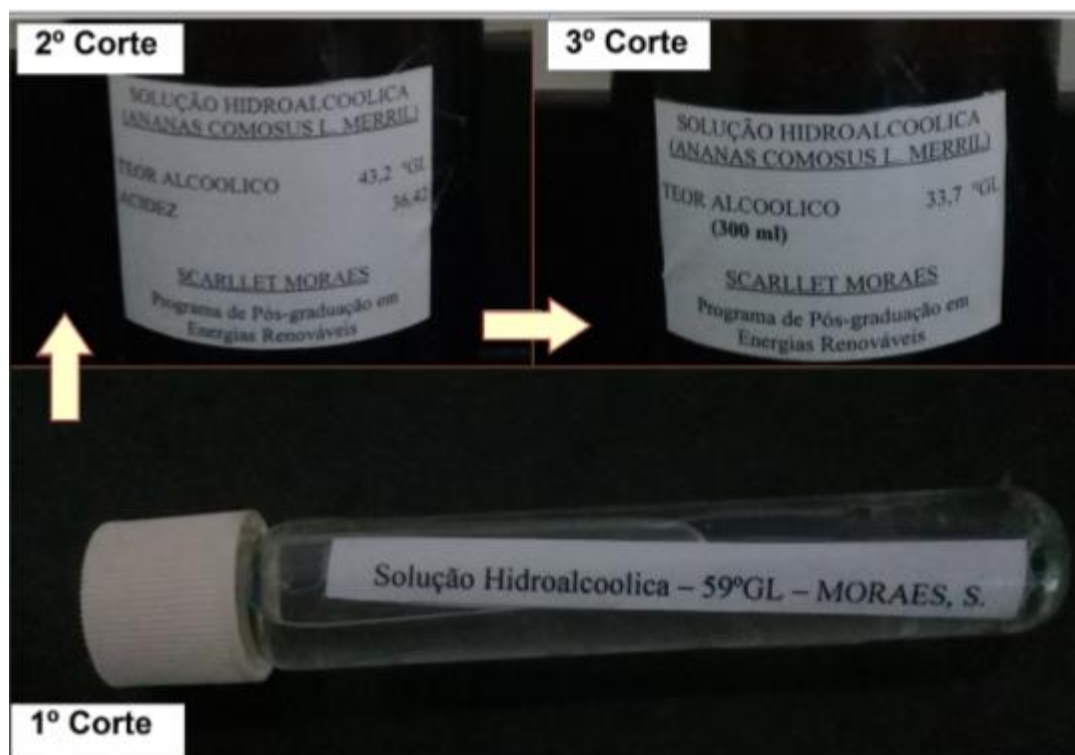
Figura 18: Destilador de bancada SL-77.



Fonte: Acervo pessoal, 2018.

A destilação em alambique durou aproximadamente 4h. Na figura 19 é possível observar o resultado da destilação em alambique. Durante a destilação, foram realizados três cortes pela diferença de graduação alcóolica, ou seja houve uma separação pela graduação alcoólica, no primeiro corte foram retirados 50ml, com a graduação alcoólica de 59° GL, no segundo corte foram retirados 1.150ml, onde 150ml foram destinados a análise de acidez, pois foi realizada em triplicata utilizando 50ml em cada, tendo como resultado de teor alcoólico e acidez de 43,2 °GL e 36,42mg/l respectivamente e no terceiro corte foram obtidos 300ml com teor alcoólico de 33,7°GL, totalizando num total de 1.500 ml, destes, apenas 1350ml foi submetido ao processo de redestilação, devido ao consumo na análise de acidez.

Figura 19: Solução hidroalcoólica.



Fonte: Acervo pessoal, 2018.

Quanto a acidez, só foi possível analisar a do segundo corte, pois a quantidade era suficiente para a análise e para seguir para a redistilação. A Figura 20, mostra o ponto final da titulação para verificação da acidez do álcool antes da redistilação.

Figura 20: Acidez da solução hidroalcoólica.



Fonte: Acervo pessoal, 2018.

A solução hidroalcoólica foi redestilada no destilador fracionado de bancada, em que foi intruduzido 50 ml por vez para destilação, a cada 50ml, 30 ml foram descartados como vinhaça, pois possuíam uma quantidade elevada de água, esta quantidade foi possível de observar nas barreiras no destilados (Figura 21), onde gotículas de água ficavam nas paredes do equipamento, sinalizando que a mesma estava saturada. Dos 1350ml, 200ml não foram destilados, pois 4x durante a destilação o equipamento produziu vácuo expulsando a amostra. Foram produzidos então, 460ml de etanol final.

Figura 21: Gotículas de água no destilador.



Fonte: Acervo pessoal, 2018.

Como resultado do etanol final produzido a partir da casca do abacaxi, obtive-se um líquido incolor de aspecto límpido e isento de impurezas, com acidez de 13,7 mg/L, condutividade 64,6 $\mu\text{S/m}$, massa específica a 20 °C foi de 804,7 kg/m^3 , o pH de 6, e o teor alcoólico 94,8 INPM e 96,6 °GL. Dados melhor visualizados na tabela 7 estando desta forma, de acordo com as normas regulamentadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Tabela 7: Caracterização físico-química do etanol hidratado.

Característica	Unidade	Limite (EHC)
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas
Cor	-	Incolor
Acidez total	mg/L	13,7
Condutividade elétrica	$\mu\text{S/m}$	64,6
Massa específica a 20°C	kg/m^3	804,7
Teor alcoólico	% volume	96,6
	% massa	94,8
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	6,0

Fonte: Acervo pessoal, 2018.

Devido à grande disponibilidade de resíduos agrícolas foi estimado que 491 bilhões de litros deste biocombustível possam ser gerados a partir de biomassa lignocelulósica residual, ampliando em até 16 vezes a sua produção anual (SARKAR et al., 2012).

A adaptação da levedura de processo utilizada na fabricação de etanol a partir da cana de açúcar também foi bem satisfatória, com níveis elevados principalmente da viabilidade. Também com resultados de açúcar, teor alcoólico e tempo de fermentação da produção bastante satisfatórios, utilizando equipamentos já consolidados no setor sucroalcooleiro.

Podendo assim, com base neste estudo, as empresas brasileiras produtoras de abacaxi utilizarem o resíduo do abacaxi (casca) com esta finalidade, tendo abertura a mais um foco comercial, que é a geração de biocombustíveis, além disto, é mostrado que ainda existe um grande degrau quanto ao potencial brasileiro neste quesito, pois o mesmo possui inúmeros outros resíduos agroindustriais, diferenciados por regiões, que podem ser utilizados com o mesmo objetivo.

5CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

A matéria-prima utilizada foi a casca do abacaxi, demonstrando que esta é uma produção sustentável e de baixo custo, pois este é uma biomassa residual bastante abundante no país.

Durante a extração, na preparação do suco da casca residual observou-se que o S.S.S estava um pouco abaixo do ideal para produção do etanol, ajustando-se o mesmo com adição de melaço. Também se constatou que não foi necessário ajuste de pH, devido a acidez natural da matéria-prima. Além da avaliação de açúcares redutores e açúcares redutores totais que estavam dentro do estabelecido na literatura.

Após ajustar o S.S.S e deixar o suco (caldo misto) em condições ideais de trabalho da levedura *Sacharomyces cerevisiae*, adicionando-se nutrientes e controlando a temperatura, avaliou-se que a fermentação ocorreu dentro dos parâmetros esperados quanto a cinética.

A acidez analisada durante a fermentação estava abaixo dos limites demonstrando que não haviam ataques de bactérias relevantes ao processo. O teor alcoólico do vinho alcançou os níveis desejados para prosseguimento do processo.

Durante a fermentação percebeu-se que as leveduras adaptaram-se muito bem como mostram as análises microbiológicas quanto a viabilidade celular. Também de acordo com microscopia observou-se a contaminação por bastonetes e colônias de bactérias estava elevado, porém dentro dos limites, não causando prejuízos ao estudo, esta contaminação se associa ao fato da levedura ser decorrente do processo industrial.

Quanto ao etanol final verificou-se que o mesmo apresentou um aspecto incolor, límpido e isento de impurezas, além disto constatou-se que a acidez total, condutividade elétrica, massa específica, teor alcoólico e potencial hidrogeniônico estavam dentro das normas estabelecidas pela Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Podendo assim a usina ser capaz de utilizar a casca do abacaxi como uma possível matéria-prima durante o período de entressafra.

Desta forma, esta pesquisa mostrou resultados promissores com relação a utilização da casca do abacaxi para produção do etanol hidratado, sem um pré-tratamento da casca, bem como a possibilidade da utilização deste resíduo pelas

usinas produtoras de etanol hidratado carburante que utilizam a cana de açúcar como matéria prima, sendo esta uma prática sazonal.

6 SUGESTÕES

6 SUGESTÕES PARATRABALHOS FUTUROS

- Para preparo do caldo misto foi realizada o esmagamento da casca através de um liquidificador industrial, partindo do princípio que foi em nível laboratorial, é importante que haja um pré-entendimento de como e se é possível o esmagamento deste resíduo nas moendas, utilizando água de embebição no ultimo terno de moenda.

- Na etapa de extração do suco, o bagaço é separado de seu sumo e depois descartado. Este bagaço ainda possui teores de pentoses, como a xilose, em excesso. Recomenda-se então o estudo de pré-tratamentos viáveis para obtenção destas pentoses. Silva (2011) afirma que uma forma de agregar valor a este subproduto é, por via biotecnológica, a obtenção do xilitol que é um alditol de elevado poder adoçante, cariostático, bastante usado em alimentos, bebidas e fármacos.

REFERÊNCIAS

ANDRIETTA, M. G. S.; STECKELBERG, C.; ANDRIETTA, S. R. **Etanol: Brasil, 30 anos na vanguarda**. Revista Multiciência: Construindo a História dos produtos naturais, 2006, Campinas. Anais...Campinas: UNICAMP, 2006. p.1-16.

ARANHA, J. B. et al. **Efeito da radiação gama nos parâmetros microbiológicos, físico-químicos e compostos fenólicos de farinha de resíduos de frutas durante armazenamento**. Braz. J. Food Technol. Campinas , v. 20, e2016123, 2017. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1981-67232017000100435&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 11 de dezembro de 2017.

ASSIREU, A. T. et al. **Fontes Alternativas de Energia**. In: CAPAZ, R. S. NOGUEIRA, L. A. H. **Ciências Ambientais para Engenharia**. Elsevier. 2015. P. 251-307. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978853527739500009X>>. Acesso em: 20 de setembro de 2018.

BARROS, R. **Energia para um novo mundo**. Rio de Janeiro: Monte Castelo Ideias, 2007. 160 p.

BAYER, C. et al. **Estabilização do carbono no solo e mitigação das emissões de gases de efeito estufa na agricultura conservacionista**. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG, v. 7, p. 55-118, 2011.

BAYROCK D.; INGLEDEW, W. M. **Changes In steadystateon introduction of a *Lactobacillus contaminatto a continuous culture ethanol fermentation***. *Journal of Microbiology & Biotechnology*, v. 27, n. 1, p. 39-45, 2001.

BAYWA, D. S. et al. **A review of densified solid biomass for energy production**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. v. 96, p. 296-305. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032118305483>>. Acesso em: 17 de setembro de 2018.

BIOFUEL. **Second Generation Biofuels**. *Biofuels the fuel of the future*, 2010. Disponível em:< <http://biofuel.org.uk/second-generation-biofuels.html>>. Acesso em: 15 de setembro de 2018.

BNDES, Banco Nacional de Desenvolvimento. **Etanol de cana-de-açúcar – Energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro. BNDES. 2008. 314p. Disponível em: <<http://www.etanoldecana.org/>>. Acesso em: 22 de setembro de 2018.

BRESSAN, A. **O Etanol como o novo combustível universal**. 2008. Disponível em: < www.unica.com.br/download.php?idSecao=17&id=43378786> Acesso em: 01 de outubro de 2017.

BOREM, A. SILVA, J. A. DIOLA, V. *Biologia Molecular e Biotecnologia*. In: SANTOS, F. BOREM, A. CALDAS, C. (Org.). **Cana-de-açúcar: bioenergia, açúcar e etanol: tecnologias e perspectivas**. – 2. ed. rev. e ampli. – Viçosa, MG: Os editores, 2012. p. 355-378.

CALDAS, C. **Teoria Básica das Análises Sucroalcooleiras**. – Maceió: Central Analítica, 2005. 172p.

CARVALHO, G. G.; MONTEIRO, R. A. B. **A influência do teor de acidez e da contaminação bacteriana do mosto no rendimento fermentativo industrial para produção de etanol**. FAZU em Revista, Uberaba, n. 8, p. 47-54, 2011.

CHOI, I. S. et. al. ***A low-energy, cost-effective approach to fruit and citrus peel waste processing for bioethanol production***. Applied Energy, v. 140, 2015, Pages 65-74, ISSN 0306-2619. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261914012392>> Acesso em: 03 de setembro de 2018.

COELHO, M. A. Z. et al. **Aproveitamento De Resíduos Agroindustriais: Produção De Enzimas A Partir Da Casca De Coco Verde B.Ceppa**. Curitiba, v. 19, n. 1, p. 33-42, jan./jun. 2001.

CONAB. **Acompanhamento safra brasileira cana Safra 2017/18**. Conab - Brasília, v. 4, p. 1-73, 2018. Disponível em: < <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras>>. Acesso em: 20 de setembro de 2018.

Cooperativa Central Dos Produtores De Açúcar E Alcool Do Estado De São Paulo – COPERUCAR. **Potencial da mistura carburante na solução da crise de combustíveis**. São Paulo: Copersucar, 1974.

CORRÊA, L. C. et al. **Determinação de açúcares em mosto, sucos de uva e vinho por cromatografia líquida de alta eficiência (Clae)**. Petrolina: Embrapa Semiárido, 2013. Disponível em: < <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/122564/1/bop112-Cpatsa.pdf>>. Acesso em: 22 de setembro de 2018.

COSTA, J. M. C. et. al. **Comparação dos parâmetros físico-químicos e químicos de pós-alimentícios obtidos de resíduos de abacaxi**. Revista Ciência Agronômica, v.38, n.2, p.228-232, 2007. Centro de Ciências Agrárias - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE. ISSN 0045-6888.

DEPARTAMENTO DE INFORMÁTICA EM SAÚDE. **Relatório básico: abacaxi cru**. Disponível em:<<http://tabnut.dis.epm.br/alimento/09266/abacaxi-cru>>. Acesso em: 10 de dezembro de 2017.

EMBRAPA. **Cultivo do abacaxi**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/mandioca-e-fruticultura/cultivos/abacaxi>>. Acesso em: 19 de setembro de 2017.

EMBRAPA. **Mandioca e fruticultura: Produção Agrícola**. 2016. Disponível em: <http://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_pdf/dados/brasil/abacaxi/b1_abacaxi.pdf>. Acesso em: 10 de dezembro de 2017.

EMEPA. **Tecnologia para a cultura do abacaxi no semiárido**. Disponível em: <<http://gestaounificada.pb.gov.br/emepa/noticias/emepa-pb-divulga-tecnologia-para-a-cultura-do-abacaxi-no-semiarido>>. Acesso em: 19 de setembro de 2017.

EVANGELISTA, J. **Tecnologia de alimentos**. 2.ed. São Paulo: Atheneu, 2005. 652p.

FERNANDES, A. C. **Cálculos na Agroindústria da Cana-de-açúcar**. 2. ed. Piracicaba, STAB – Sociedade dos Técnicos Açucareiros e Alcooleiros do Brasil, 2003. 240 p.

FREITAS, Marcela. D.; ROMANO, Flavia P. **Avaliação do controle bacteriano na fermentação alcoólica com antibióticos naturais**. Piracicaba, 2012, 70p. TCC (Graduação) - Faculdade de Tecnologia de Piracicaba "FATEC".

GIACOMELLI, E. J.; PY, C. **Abacaxi no Brasil**. Campinas: Fundação Cargill, 1981. p.101.

GIU, L. S. MAUPOEY, P. F. **An integrated approach for pineapple waste valorization. Bioethanol production and bromelain extraction from pineapple residues**. Journal of cleaner production, v. 172, p. 1224-123, 2018.

GODOY, S. G. M. **Projetos de redução de emissões de gases de efeito estufa: desempenho e custos de transação**. Revista de Administração. 2013. v. 48. p. 310 – 326. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0080210716304393>>. Acesso em: 19 de setembro de 2018.

GONCALVES, M. A. et al. **Avaliação de laboratórios brasileiros na determinação de alguns parâmetros de qualidade de biocombustíveis**. Quím. Nova, São Paulo, v. 36, n. 3, p. 393-399, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422013000300008&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 23 de setembro de 2018.

GONDIM, J. A. M. et al. Composição centesimal e de minerais em cascas de frutas. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 25, n. 4, p. 825-827, Dec. 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010120612005000400032&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 01 de maio de 2018.

GRIBBIN, J. R. (1990). **Hothouse earth: The greenhouse effect and gaia**. New York: G. Weidenfeld Ed.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção Agrícola municipal**. 2018. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/5457>>. Acesso em: 21 de setembro de 2018.

IBGE. **Dados de safra de abacaxi no Brasil**. 2008. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/home/lspa/brasil>>. Acesso em: 09 de dezembro de 2017.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 3ed. Brasília: Ministério da Saúde, ANVISA, 1985.

IRENA. **Renewable Energy and Jobs – Annual Review 2017**. Disponível em: <http://www.irena.org/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2017/May/IRENA_RE_Jobs_Annual_Review_2017.pdf>. Acesso em: 15 de Setembro de 2018.

ITABERABA NOTÍCIAS. **Cultura do abacaxi**. Disponível em: <<http://www.itaberabanoticias.com.br/sobre-itaberaba/cultura-do-abacaxi>>. Acesso em: 24 de setembro de 2017.

JUNQUEIRA, T. L. **Simulação de colunas de destilação convencional, extrativa e azeotrópica no processo de produção de etanol através da modelagem de não equilíbrio e da modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência**. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, SP: [s.n.], 2010. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/267011/1/Junqueira_TassiaLopes_M.pdf>. Acesso em: 13 de outubro de 2018.

KELSEY, N., & MECKLING, J. **Who wins in renewable energy? Evidence from Europe and the United States**. *Energy Research & Social Science*. 2018.v. 37,p. 65–73. doi:10.1016/j.erss.2017.08.003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214629617302426>>. Acesso em: 06 de agosto de 2018.

KIM, H. et al. **An integrated adoption model of solar energy technologies in South Korea**. *Renew Energy* 2014; 66:523–31. doi:10.1016/j.renene. 2013.12.022. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096014811300699X>>. Acesso em: 16 de setembro de 2018.

LEÃO, R. M. **Álcool, Energia Verde**. São Paulo: Igual Editora, 2002.

LIMA, U. A., BASSO, L. C., AMORIM, H. V. Produção de Etanol. In: SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. (Coord.). **Biotecnologia Industrial: Processos Fermentativos e Enzimáticos**, v.3, capítulo 1, São Paulo, SP, Editora Edgard Blucher, 2001.

MAO, G. et al. **Research on biomass energy and environment from the past to the future: A bibliometric analysis**. *Science of The Total Environment*. 2018. v. 635, p. 1081-1090. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718313482>>. Acesso em: 16 de setembro de 2018

MARTINEZ, J. A.; MONTOYA, N.; SIERRA, M. **Energía del futuro: bioalcoholes a partir de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU)**. *Rev.esc.adm.neg*, Bogotá, n. 77, p. 64-81, July 2014. Disponível em: <http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-81602014000200003&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 24 de junho de 2018.

MELLO, G. **Manual de microbiologia**. v 1. São Paulo: Elanco, 2004.

MENDONÇA, M. A. **Expansão da produção de álcool combustível no Brasil: uma análise baseada nas curvas de aprendizagem**. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA RURAL, 46., 2008, Rio de Branco. **Anais...** Rio Branco: BNDES, 2008.

MILANEZ, A. Y. FAVERET FILHO, P. S. C. ROSA, S. E. S. **Perspectivas para o etanol brasileiro**. BNDES Setorial, n. 27, p. 21-38, mar. 2008.

MINISTÉRIO DA INTEGRAÇÃO NACIONAL. **Semiárido Brasileiro**. Disponível em: <<http://www.integracao.gov.br/semiario-brasileiro>>. Acesso em: 10 de outubro de 2017.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Protocolo de Quioto**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/protocolo-de-quioto>>. Acesso em: 15 de novembro de 2017.

MOHAPATRA, S. et. al. **Application of pretreatment, fermentation and molecular techniques for enhancing bioethanol production from grass biomass – A review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. v. 78, p. 1007–1032. doi:10.1016/j.rser.2017.05.026. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117306573>>. Acesso em: 07 de agosto de 2018.

MOTA, M. F. C. et al. **Macronutrients accumulation and growth of pine apple cultivars submitted to aluminium stress**. *Rev. bras. eng. agríc. ambient.*, Campina Grande, v. 20, n. 11, p. 978-983. Nov. 2016. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-43662016001100978&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 11 de dezembro de 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v20n11p978-983>.

NASCIMENTO, C. A. O.; MORO, L. F. L. **Petróleo: energia do presente, matéria-prima do futuro?**. *Rev. USP*, São Paulo, n. 89, 2011. Disponível em <http://rusp.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-99892011000200007&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em 21 de setembro 2018.

NITSCH, M. **O programa de biocombustíveis Proálcool no contexto da estratégia energética brasileira**. *Revista de economia política*, v. 11, n. 2, p. 123-137, 1991.

PAMBOUKIAN, C. R. D. **Produção do antitumoral retamicina por *Streptomyces olindensis* em processos descontínuo alimentado e contínuo**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São

Paulo, São Paulo, 2003. Disponível em: <
<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-28052003-174939/en.php>>
 Acesso em: 01 de dezembro de 2018.

PEIXOTO, A. M. **Enciclopédia agrícola brasileira**. 2002. v. 4. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. Disponível em: <
<https://books.google.com.br/books?id=VQzU5X7Ta0C&pg=PA468&lpg=PA468&dq=composi%C3%A7%C3%A3o+de+mela%C3%A7o+infermentesciveis&source=bl&ots=biYYLRVh0A&sig=nRF1jrP97FhMzCpSKYYFBR4DBk4&hl=pt-BR&sa=X&ved=2ahUKEwibm9CKvNTdAhWMg5AKHayYBwUQ6AEwC3oECAYQAQ#v=onepage&q&f=false>>. Acesso em: 23 de setembro de 2018.

PENG, J. LU, L. YANG, H. **Review on life cycle assessment of energy payback and greenhouse gas emission of solar photovoltaic systems**. *Renew Sustain Energy Rev* 2013; 19:255–74. doi:10.1016/j.rser.2012.11.035. Disponível em: <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112006478>>. Acesso em: 15 de setembro de 2018.

PEREIRA, F. C. LIMA, F. J. S. SILVA, A. O. **Uma Breve Revisão sobre alguns Aspectos do Álcool Combustível Veicular e a Análise Quantitativa de Espécies Químicas Presentes nesta Matriz Energética**. *Rev. Virtual Quim.* 2016. v. 8 p. 1702-1720. Disponível em: < <http://rvq.s bq.org.br/imagebank/pdf/v8n5a25.pdf>>. Acesso em: 21 de setembro de 2018.

RAMOS, L. P. **Aproveitamento integral de resíduos agrícolas e agroindustriais**. Centro de Pesquisa em Química Aplicada, p. 11, 2000.

RAÚL. J. H. et. al. **Álcool de resíduos de frutas tropicais**. *Pesquisa Agropecuária brasileira*, v. 23, n.10, out. 1988. Disponível em :<<https://seer.sct.embrapa.br/index.php/pab/article/view/14054/8040>>. Acesso em: 10 de outubro de 2017.

RIPOLI, T. C. C.; RIPOLI, M. L. C. **Biomassa de cana-de-açúcar: colheita, energia e ambiente**. Piracicaba: Barros & Marques Ed. Eletrônica, 2004. 302 p.

RODA, A. et al. **Effect of pre-treatments on the saccharification of pineapple waste as a potential source for vinegar production**. *Journal of Cleaner Production*. 2016v. 112.p. 4477–4484. doi:10.1016/j.jclepro.2015.07.019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652615008999>>. Acesso em: 07 de agosto de 2018.

SARKAR, N. et al. **Bioethanol production from agricultural wastes: An overview**. *Renewable Energy*, Volume 37, Issue 1, 2012, Pages 19-27, ISSN 0960-1481. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096014811100382X>>. Acesso em: 06 de setembro de 2018.

SEBRAE. **O cultivo e o mercado do abacaxi**. 2016. Disponível em: <<http://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/artigos/o-cultivo-e-o-mercado-do->

abacaxi,71b3438af1c92410VgnVCM100000b272010aRCRD>. Acesso em: 22 de setembro de 2018.

SFAGRO. **Itaberaba será o maior município produtor de abacaxi da Bahia.** Disponível em :<<http://sfagro.uol.com.br/itaberaba-sera-o-maior-municipio-produtor-de-abacaxi-da-bahia/>>. Acesso em: 10 de outubro de 2017.

SILVA, C. G. **Determinação Do Teor Alcoólico Por Ebulliometria.** Laboratório de Análises e Pesquisas de Bebidas Alcoólicas – LBA; Departamento de Engenharia Química – UFPB. 13 de abril de 2018. Disponível em: <<http://www.ct.ufpb.br/lpfd/contents/videos/determinacao-do-teor-alcoolico-por-ebulliometria>> acesso em: 06 de outubro de 2018. 1 vídeo.

SILVA, J. A.*et al.* **Aplicação da metodologia de planejamento fatorial e análise de superfícies de resposta para otimização da fermentação alcoólica.** *Quím. Nova*, São Paulo , v. 31, n. 5, p. 1073-1077, 2008 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000500024&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 01 de agosto de 2018. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422008000500024>.

SILVA, N. JUNQUEIRA, V.C.A. **Métodos de análise microbiológica de alimentos** Campinas: IT AL, 1995. 229P. (Manual Técnico,14).

SILVA, O. O. **Aproveitamento do bagaço de abacaxi (Ananas comosus L. merril) para produção de biotecnologia de xilitol.** Dissertação de mestrado. 2011. Universidade Federal de Viçosa. Disponível em: <<http://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/440/texto%20completo.pdf?sequence=1>>. Acesso em 24 de setembro de 2018.

SILVA, R. N.*et al.* Comparação de métodos para a determinação de açúcares redutores e totais em mel. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas , v. 23, n. 3, p. 337-341, Dec. 2003. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010120612003000300007&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 10 de agosto de 2018. <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612003000300007>.

SINDIPETRÓLEO. **Testes de qualidade: Tabelas de conversões de produtos.** 2015. Disponível em: <<http://www.sindipetroleo.com.br/portal/storage/tabelas-de-densidade.pdf>>. Acesso em: 22 de setembro de 2018.

SIMÕES, E. H. **Análises de etanol: medidas de pH e de acidez total.** Dissertação de mestrado. UNICAMP. 2017. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/325360>> Acesso em: 23 de setembro de 2018.

SOBRAL, S. P. *et al.* **Determinação do índice de acidez total em Bioetanol por titulação potenciométrica automatizada.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METROLOGIA, V., 2009, Bahia. Anais... Bahia, 2009. Disponível em: <<http://repositorios.inmetro.gov.br/handle/10926/370?mode=full>>. Acesso em: 22 de setembro de 2018.

SOUZA, C. S. **Avaliação da produção de etanol em temperaturas elevadas por uma linhagem de *S. cerevisiae***. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação Inter unidades em Biotecnologia (USP), Instituto Butantan (IPT), São Paulo, SP, Brasil, 2009. Disponível em: <[www.teses.usp.br/teses/disponiveis/87/87131/tde.../Cr islaSerraSouza_Doutorado.pdf](http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/87/87131/tde.../Cr%20islaSerraSouza_Doutorado.pdf)>. Acesso em: 05 de outubro de 2018

STECKELBERG, C. **Caracterização de leveduras de processos de fermentação alcoólica utilizando atributos de composição celular e características cinéticas**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, Brasil, 2001.

VAILLANT, F. et. al. ***Strategy for economical optimization of the clarification of pulpy fruit juices using crossflow microfiltration***. Journal of Food Engineering, v.48, p.83-90,2001.

VIDAL, J. W. B. **A posição do Brasil frente ao novo ambiente mundial**. Revista Eco 21, ano XIII, n. 75, fev. 2003. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br>>. Acesso em: 27 de abril de 2018.

VIEIRA, G. E. G.; et al. **Obtenção de etanol a partir do mesocarpo de babaçu (*Orbignya* sp.)**, 2009. Disponível em: <http://www.abq.org.br/biocom/2009/trabalhos/-11-5572.htm>. Acesso: 13 de agosto de 2018.

WEI, H. et al. ***Lignocellulosic Biomass Valorization: Production of Ethanol***. Encyclopedia of Sustainable Technologies. 2017.p. 601–604. doi:10.1016/b978-0-12-409548-9.10239-8. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124095489102398>>. Acesso em: 06 de agosto de 2018.

ANEXOS

ANEXO 01 – ANP

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 9.2.2011 - DOU 10.2.2011

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP, no uso de suas atribuições, tendo em vista o disposto no art. 8º e nos seus Incisos I e XVIII da Lei nº 9.478, de 06 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e com base na Resolução da Diretoria nº 114, de 8 de fevereiro de 2011.

Considerando que compete à ANP implementar a política nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis, com ênfase na garantia do suprimento de derivados de petróleo, gás natural e seus derivados e biocombustíveis, em todo o território nacional;

Considerando que cabe à ANP proteger os interesses dos consumidores quanto a preço, qualidade e oferta de produtos, bem como especificar a qualidade dos derivados de petróleo, gás natural e seus derivados e dos biocombustíveis;

Considerando o interesse do governo de incrementar a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional;

Considerando a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que define os Biocombustíveis como os combustíveis derivados de biomassa renovável para, dentre outras utilizações, uso em motores a combustão interna;

Considerando o percentual obrigatório de adição do álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível à gasolina;

Considerando a Resolução ANP nº 9, de 1º de abril de 2009, que amplia a nomenclatura do álcool etílico combustível para álcool etílico combustível ou etanol combustível; e

Considerando ser essencial a adoção de dispositivos regulatórios que evitem a comercialização de álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível como álcool etílico hidratado combustível ou etanol hidratado combustível, com vistas a reprimir práticas fraudulentas no mercado,

Resolve:

Art. 1º Ficam estabelecidas, por meio da presente Resolução, as especificações do álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível e do álcool etílico hidratado combustível ou etanol hidratado combustível, contidas no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução, e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializem o produto em todo o território nacional.

Art. 2º Fica vedada a comercialização de álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível e álcool etílico hidratado combustível ou etanol hidratado combustível que não se enquadrem nas especificações estabelecidas no Regulamento Técnico nº 3/2011, parte integrante desta Resolução.

Das Definições

Art. 3º Para efeito desta Resolução define-se:

I - Amostra-testemunha: amostra representativa de produto caracterizado por um Certificado da Qualidade, Boletim de Conformidade ou Boletim de Análise;

II - Boletim de Análise: documento utilizado para composição do Certificado da Qualidade e do Boletim de Conformidade, que contempla análise completa ou parcial da qualidade do produto a ser comercializado, emitido por laboratório pertencente ao agente econômico ou contratado por este;

III - Boletim de Conformidade: documento emitido pelo distribuidor, cujos resultados das características analisadas deverão estar enquadrados nos limites estabelecidos pelo Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução;

IV - Certificado da Qualidade: documento que comprova o atendimento do produto comercializado às especificações constantes desta regulamentação, emitido pelo fornecedor de etanol, firma inspetora, no caso de importação de etanol combustível, ou fornecedor de corante;

V - Distribuidor: pessoa jurídica, constituída sob as leis brasileiras, autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, etanol combustível, biodiesel e outros combustíveis automotivos;

VI - Etanol combustível: combustível destinado ao uso em motores Ciclo Otto e que possui como principal componente o etanol, especificado sob as formas de álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível e de álcool etílico hidratado combustível ou etanol hidratado combustível, produzido e/ou comercializado pelos agentes econômicos, conforme regulamentação da ANP;

VII - Etanol anidro combustível (EAC): álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível destinado ao distribuidor para compor mistura com gasolina A na formulação da gasolina C, em proporção definida por legislação aplicável, devendo ser comercializado conforme especificação contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução;

VIII - Etanol hidratado combustível (EHC): álcool etílico hidratado combustível ou etanol hidratado combustível destinado à venda no posto revendedor para o consumidor final, conforme especificação contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução;

IX - Corante: produto registrado na ANP e fornecido por fornecedor de corante, que confere coloração laranja ao etanol anidro combustível com intuito de diferenciá-lo do etanol hidratado combustível, especificado segundo a Tabela IV do Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução, que confere coloração laranja ao etanol anidro combustível;

X - Firma inspetora: pessoa jurídica credenciada pela ANP, nos termos de Resolução aplicável, sem vínculo societário ou econômico direto ou indireto com agentes que exerçam atividade regulada ou autorizada pela ANP, e que não exerça a representação de agentes que comercializem produtos regulados, para realização de atividades de controle da quantidade e da qualidade de produtos indicados pela ANP, e de adição de marcador aos produtos de marcação compulsória e de corante ao etanol anidro combustível, conforme regulamentos da ANP;

XI - Fornecedor de corante: pessoa jurídica, constituída sob as leis brasileiras, cadastrada na ANP e responsável pelo registro do corante para o etanol anidro combustível;

XII - Produtor: pessoa jurídica, constituída sob as leis brasileiras, cadastrada na ANP para as atividades de produção e comercialização de etanol combustível, conforme Resolução ANP nº 43, de 22 de dezembro de 2008, ou regulamento que venha a substituí-la;

XIII - Fornecedor de etanol: pessoa jurídica, constituída sob as leis brasileiras, cadastrada na ANP conforme Resolução ANP nº 43, de 22 de dezembro de 2008, ou regulamento que venha a substituí-la, que não seja enquadrado como importador;

XIV - Importador: pessoa jurídica, constituída sob as leis brasileiras, que adquire etanol combustível exclusivamente do mercado externo para comercialização no mercado interno;

XV - Navegação de cabotagem: navegação realizada entre portos ou pontos do território brasileiro, que utiliza a via marítima ou esta e as vias navegáveis interiores;

XVI - Amostragem em fluxo contínuo: amostragem em linhas que contêm produto em movimento ou em tanques de armazenagem com carga contínua;

XVII - Amostragem em produto segregado: amostragem em produto estocado no tanque de armazenagem sem que nova carga seja recebida;

XVIII - Transportador aquaviário: pessoa jurídica ou consórcio de empresas, constituídas sob as leis brasileiras, que tenham por objeto o transporte aquaviário, que detenham Autorização de Operação para Empresa Brasileira de Navegação emitida pela Agência Nacional de Transportes Aquaviários (ANTAQ) para operar na navegação de cabotagem e que atendam as normas e regulamentos estabelecidos pela Autoridade Marítima Brasileira;

XIX - Transportador dutoviário: pessoa jurídica ou consórcio de empresas, constituídas sob as leis brasileiras, que operem instalações dutoviárias de transporte ou transferência;

XX - Volume certificado: quantidade de produto caracterizada por um Certificado da Qualidade;

Do Fornecedor de Etanol e do Importador

Art. 4º O fornecedor de etanol e o importador ficam obrigados a garantir a qualidade do etanol combustível a ser comercializado em todo o território nacional e a emitir o Certificado da Qualidade, cujos resultados deverão atender aos limites estabelecidos nas especificações constantes do Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução.

§ 1º No caso da importação de etanol combustível, a emissão do Certificado da Qualidade deverá ser realizada por firma inspetora contratada pelo importador, conforme regulamentação aplicável, o que não exclui a responsabilidade do importador sobre a qualidade do produto.

§ 2º Nos casos em que o fornecedor de etanol não adquirir produto físico em suas instalações no ato de comercialização, a garantia da qualidade e a emissão do Certificado da Qualidade caberão ao produtor responsável pelo armazenamento e entrega do etanol combustível.

§ 3º Os agentes econômicos tratados no § 2º serão co-responsáveis pela qualidade do produto e a identificação das partes nos documentos da qualidade é obrigatória.

§ 4º Após a emissão do Certificado da Qualidade, o fornecedor de etanol e o importador deverão manter o produto especificado.

§ 5º O produto somente poderá ser liberado para a entrega após análise e a emissão do respectivo Certificado da Qualidade.

§ 6º Para o produtor, quando a certificação do etanol combustível for realizada a partir de amostragem em fluxo contínuo, a emissão do Certificado da Qualidade deverá ser realizada em intervalos máximos de 12 horas, considerando o Volume Certificado a quantidade de produto transferida entre dois instantes de amostragem.

§ 7º O Certificado da Qualidade referente ao produto comercializado deverá conter:

I - os resultados dos ensaios de determinação das características especificadas com indicação dos métodos empregados e os respectivos limites constantes da especificação, conforme Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução;

II - a data e a hora da amostragem do produto para emissão do Certificado da Qualidade, o tanque de origem e a identificação do lacre da amostra-testemunha, previsto no art. 5º deste regulamento;

III - os resultados obtidos na última análise quinzenal, indicados no § 13 deste artigo, como valores de referência;

IV - o número do Certificado da Qualidade base composto com os resultados mencionados no inciso III deste parágrafo;

V - identificação própria por meio de numeração sequencial anual;

VI - assinatura do químico responsável pela qualidade do produto na empresa, inclusive quando emitido eletronicamente, conforme legislação vigente, com indicação legível de seu nome e número de inscrição no órgão de classe;

VII - indicação do laboratório responsável por cada ensaio efetuado e da identificação de cada Boletim de Análise utilizado para compor o respectivo Certificado da Qualidade, atendendo ao disposto nos parágrafos 11 e 12 deste artigo.

§ 8º O Boletim de Análise deverá ser firmado pelo químico responsável pelos ensaios laboratoriais efetuados, inclusive quando emitido eletronicamente, conforme legislação vigente, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 9º O fornecedor de etanol e a firma inspetora deverão emitir um Certificado da Qualidade contendo todos os resultados das análises realizadas, inclusive quando forem utilizados resultados de mais de um laboratório para certificação de um Volume Certificado.

§ 10. O fornecedor de etanol e a firma inspetora somente poderão utilizar o Boletim de Análise como Certificado da Qualidade quando o mesmo for emitido por laboratório próprio e contemplar todas as características necessárias à certificação do produto.

§ 11. O fornecedor de etanol deverá comunicar previamente à ANP, por meio do endereço eletrônico disponibilizado no sítio: www.anp.gov.br, as seguintes informações referentes aos laboratórios responsáveis pelas análises utilizadas para compor o Certificado da Qualidade:

I - razão social;

II - número de registro no Cadastro Nacional de Pessoa Jurídica (CNPJ);

III - número no conselho de classe;

IV - endereço completo;

V - métodos utilizados para realização das análises.

§ 12. As informações previstas no § 11 deverão ser enviadas em formato eletrônico, segundo orientações de preenchimento disponibilizadas no sítio: www.anp.gov.br.

§ 13. Os ensaios para determinação do teor de sulfato, ferro, cobre e sódio, requeridos nas especificações contidas no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução, deverão ser realizados pelo fornecedor de etanol, no mínimo, uma vez a cada quinze dias corridos.

§ 14. As análises do teor de sulfato, ferro e sódio somente são obrigatórias na emissão do Certificado da Qualidade para etanol hidratado combustível, o que não isenta responsabilidade por parte do fornecedor de etanol em atender o limite previsto na especificação para o etanol anidro combustível.

§ 15. A determinação do teor de cobre para certificação do etanol anidro combustível somente será necessária quando o produto for transportado ou produzido em plantas que possuam equipamentos ou linhas de cobre, bem como ligas que contenham este metal.

§ 16. No Certificado da Qualidade emitido pelo importador, não se aplica o disposto nos parágrafos 13, 14 e 15 e nos incisos III e IV do § 7º deste artigo, sendo obrigatória a realização dos ensaios de teor de sulfato, ferro, cobre e sódio.

§ 17. Além dos ensaios indicados no § 16 deste artigo, também cabe ao importador realizar de forma obrigatória o teor de metanol, teor de etanol e teor de água.

Art. 5º Deverão ser mantidas pelo fornecedor de etanol, em local protegido de luminosidade e de aquecimento, duas amostras-testemunhas de 1 (um) litro cada, representativas do Volume Certificado,

devidamente identificadas com o número do Certificado da Qualidade e de seu respectivo lacre.

§ 1º Cada amostra-testemunha deverá ser armazenada em recipiente de vidro, de politereftalato de etila (PET) ou de polietileno de alta densidade (PEAD), translúcido de cor âmbar ou opaco, de 1 (um) litro de capacidade, com batoque e tampa plástica.

§ 2º O recipiente indicado no § 1º deste artigo deverá ser lacrado, com lacre de numeração controlada, que deixe evidências no caso de violação.

§ 3º Deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária:

I - as amostras-testemunha, pelo prazo mínimo de 2 meses, a contar da data de saída do produto das instalações do fornecedor de etanol;

II - o Certificado da Qualidade, acompanhado dos originais dos Boletins de Análise utilizados na sua composição, quando for o caso, pelo prazo mínimo de 12 meses, a contar da data de saída do produto das instalações do fornecedor de etanol.

§ 4º O Certificado da Qualidade deverá ser obrigatoriamente rastreável às suas respectivas amostras-testemunha.

§ 5º Fica dispensada a adição de corante às amostras-testemunha.

Art. 6º A documentação fiscal e o Documento Auxiliar da Nota Fiscal Eletrônica (DANFE), emitidos pelo fornecedor de etanol ou pelo importador, para fins de entrega do produto e referentes às operações de comercialização do mesmo, deverão indicar o número do Certificado da Qualidade e do lacre da amostra-testemunha correspondentes ao produto.

Parágrafo único. O produto, ao ser transportado, deverá ser acompanhado de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade.

Art. 7º O fornecedor de etanol deverá enviar mensalmente à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês subsequente à comercialização do produto, todas as informações constantes dos Certificados da Qualidade emitidos no mês referência e respectivos Volumes Certificados, por meio de endereço eletrônico disponibilizado no sítio: www.anp.gov.br.

§ 1º O agente citado no caput deste artigo deverá enviar os dados, em formato eletrônico, segundo orientações de preenchimento disponibilizadas no sítio da ANP: www.anp.gov.br.

§ 2º Quando não houver comercialização de etanol combustível em um determinado mês, o fornecedor de etanol deverá enviar obrigatoriamente o formulário eletrônico informando esta situação.

Do Distribuidor

Art. 8º O distribuidor somente poderá adquirir etanol combustível cujo Certificado da Qualidade esteja de acordo com os dispositivos deste regulamento.

Parágrafo único. A cópia do Certificado da Qualidade recebida pelo distribuidor, no ato de recebimento do produto, deverá ficar à disposição da ANP pelo prazo mínimo de 12 (doze) meses, a contar da data de recebimento, para qualquer verificação julgada necessária.

Art. 9º Para o etanol hidratado combustível, o distribuidor deverá atestar a qualidade do produto a ser entregue ao revendedor varejista mediante emissão de Boletim de Conformidade com os resultados dos ensaios laboratoriais realizados em amostra representativa do mesmo.

§ 1º O produto somente poderá ser liberado para a entrega após a emissão do respectivo Boletim de Conformidade.

§ 2º O Boletim de Conformidade referente ao produto comercializado deverá:

I - conter os resultados da análise das seguintes características: aspecto, cor, massa específica, teor alcoólico, potencial hidrogeniônico e condutividade elétrica;

II - indicar os métodos empregados e os respectivos limites constantes da especificação, conforme Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução;

III - indicar o tanque e a data da amostragem de produto para emissão do Boletim de Conformidade;

IV - ter numeração sequencial anual;

V - ser firmado pelo químico responsável pela análise do produto, inclusive quando emitido eletronicamente, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 3º Em caso de produto proveniente de transporte dutoviário ou aquaviário, o Boletim de Conformidade deverá contemplar, adicionalmente, as características residuo por evaporação e teor de hidrocarbonetos, o que não exclui atendimento em toda a cadeia.

§ 4º Além das características mencionadas no § 3º deste artigo, o Boletim de Conformidade também deverá conter a característica teor de cloro no caso de etanol combustível oriundo de transporte aquaviário por navegação marítima, o que não exclui atendimento ao longo de toda a cadeia.

§ 5º A utilização de aditivos no etanol combustível é permitida desde que os aditivos utilizados estes

sejam registrados na ANP, conforme regulamentação vigente.

§ 6º Quando o etanol combustível for aditivado, a característica resíduo por evaporação poderá ser substituída pelo ensaio de goma lavada.

§ 7º As análises dos teores de metanol, sulfato, ferro, sódio e cobre não são obrigatórias para o etanol hidratado combustível, entretanto os limites previstos na especificação contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução, devem ser atendidos.

§ 8º Deverá ficar à disposição da ANP, pelo prazo mínimo de 12 (doze) meses, a contar da data de comercialização do produto, o Boletim de Conformidade que trata este artigo acompanhado, quando for o caso, dos originais dos Boletins de Análise utilizados na sua composição, para qualquer verificação julgada necessária.

§ 9º O Boletim de Conformidade poderá ser assinado digitalmente, conforme legislação vigente.

§ 10. Embora a emissão do Boletim de Conformidade não seja obrigatória para o etanol anidro combustível, os limites previstos na especificação contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução, devem ser atendidos.

Art. 10. A documentação fiscal e o Documento Auxiliar da Nota Fiscal Eletrônica (DANFE), emitidos pelo distribuidor, para fins de entrega do produto e referente às operações de comercialização deste, deverão indicar o número do Boletim de Conformidade correspondente ao produto.

Parágrafo único. O produto, ao ser transportado, deverá ser acompanhado de cópia legível de seu Boletim de Conformidade.

Da Adição de Corante

Art. 11. Produtor, firma inspetora, transportador dutoviário e transportador aquaviário deverão adicionar corante ao etanol anidro combustível antes da comercialização do produto, observando-se cada disposição específica tratada nesta Resolução.

§ 1º A aquisição do corante e sua adição ao etanol anidro combustível ficam restritas aos agentes mencionados no caput deste artigo.

§ 2º O corante para adição ao etanol anidro combustível deverá ter registro na ANP e atender à especificação estabelecida na Tabela IV, contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução.

§ 3º A adição de corante ao etanol anidro combustível ficará diferida no caso de transporte de etanol anidro combustível em dutos, bem como em transporte aquaviário por navegação de cabotagem, cabendo ao transportador dutoviário ou aquaviário adicionar o corante antes da entrega do produto ao distribuidor.

§ 4º No caso de importação de etanol anidro combustível, fica o importador obrigado a contratar firma inspetora credenciada na ANP para efetuar a adição do corante, antes da entrega do produto ao distribuidor.

§ 5º No caso de entrega de etanol anidro combustível por fornecedor de etanol diverso de produtor, fica este agente obrigado a contratar firma inspetora credenciada na ANP para efetuar a adição de corante, antes da entrega do produto ao distribuidor.

Art. 12. Fica vedada a adição de qualquer corante ao etanol hidratado combustível.

Art. 13. Somente poderá ser comercializado corante para etanol anidro combustível cujo registro junto à ANP tenha sido publicado da União (DOU).

Parágrafo único. O fornecimento do corante somente poderá ser exercida por fornecedor de corante.

Art. 14. A solicitação de cadastro como fornecedor de corante e de registro do corante para etanol anidro combustível deverá ser efetuada mediante o encaminhamento à ANP de:

I - ficha cadastral como fornecedor de corante, no caso de a empresa não ser cadastrada, com indicação de representante da empresa junto à ANP, conforme modelo constante do site da ANP, www.anp.gov.br, devidamente preenchido;

II - formulário de Registro de Corante para etanol anidro combustível, conforme modelo que constante do site da ANP, www.anp.gov.br, devidamente preenchido;

III - ficha de Informações de Segurança de Produto Químico (FISPQ), em língua portuguesa, firmada por químico responsável, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe, conforme norma ABNT NBR 14725 - Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos;

IV - um frasco de cor âmbar ou opaco, apropriado para acondicionamento do corante a ser registrado, devidamente identificado, contendo 200 mL do produto.

Art. 15. As empresas atualmente detentoras de registro de corante para etanol anidro combustível deverão renovar seu cadastro e registro do produto na ANP, conforme as novas disposições.

Parágrafo único. Fica concedido o prazo de 180 (cento e oitenta) dias, a contar da data da publicação desta Resolução, para o atendimento às disposições previstas no caput deste artigo.

Art. 16. É vedado o uso do registro emitido para o corante como forma de propaganda do produto, em qualquer veículo de comunicação.

Art. 17. O corante deverá ser adicionado ao etanol anidro combustível obrigatoriamente em uma concentração de 15 mg/L.

Art. 18. A ANP poderá solicitar ao fornecedor de corante, quando julgar necessário, amostras e informações adicionais acerca do produto em processo de registro ou já registrado, bem como ter acesso e inspecionar as instalações em que este seja produzido e armazenado, coletando amostras e verificando a documentação fiscal referente à comercialização do corante e de suas matérias-primas.

Art. 19. As empresas fornecedoras de corante para o etanol anidro combustível deverão certificar a qualidade do produto a ser comercializado por meio da emissão de Certificado da Qualidade, cujos resultados devem atender aos limites estabelecidos na especificação constantes no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução.

§ 1º A especificação indicada na Tabela IV do Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução, deverá ser atendida no ato da comercialização do produto.

§ 2º O Certificado da Qualidade do corante deverá:

I - conter os resultados de todas as características indicadas na Tabela IV do Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução com a indicação dos respectivos limites da especificação;

II - indicar a data da amostragem do produto para emissão do Certificado da Qualidade;

III - ter numeração sequencial anual;

IV - ser firmado pelo químico responsável pela análise do produto, inclusive quando emitido eletronicamente, com indicação legível de seu nome e número de inscrição no órgão de classe;

V - apresentar o número do registro na ANP e a marca comercial do produto.

§ 3º Deverá ficar à disposição da ANP, pelo prazo mínimo de 12 (doze) meses, a contar da data da comercialização do produto, o Certificado da Qualidade correspondente ao produto para qualquer verificação julgada necessária.

§ 4º Fica concedido ao fornecedor de corante para o etanol anidro combustível o prazo de 180 (cento e oitenta) dias, a contar da data de publicação desta Resolução, para atendimento às exigências quanto à emissão de Certificado da Qualidade.

Art. 20. Para manutenção do registro do corante, o fornecedor deverá encaminhar à ANP, anualmente, entre as datas de 1º a 31 de janeiro, as seguintes informações:

I - Nome do produto;

II - Número de registro na ANP;

III - Pedido de manutenção do registro segundo o Formulário de Registro de Corante para etanol anidro combustível, conforme modelo que consta no site da ANP, www.anp.gov.br, devidamente preenchido.

Art. 21. O fornecedor de corante deverá enviar mensalmente à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês subsequente à comercialização do produto, a indicação da quantidade em massa do corante comercializado com cada produtor, firma inspetora, transportador dutoviário ou transportador aquaviário.

Parágrafo único. Os dados deverão ser enviados, em formato eletrônico, segundo orientações de preenchimento disponibilizadas no site da ANP: www.anp.gov.br.

Art. 22. O registro de corante de que trata esta Resolução será cancelado nos seguintes casos:

I - extinção da empresa, judicial ou extrajudicialmente;

II - por requerimento da empresa interessada;

III - pelo não atendimento às disposições estabelecidas por esta Resolução, em especial nos arts. 11, 15, 16, 17, 18, 20 e 21;

IV - a qualquer tempo, quando houver fundadas razões de interesse público, justificadas pela autoridade competente ou que as atividades executadas estejam em desacordo com as demais legislações vigentes.

§ 1º O cancelamento apresentado nos incisos III e IV deste artigo serão aplicados quando comprovada infração do agente, em processo administrativo, com garantia do contraditório e ampla defesa.

§ 2º No caso da ANP tomar conhecimento de que a empresa encontra-se em situação de irregularidade perante os órgãos da administração pública federal, estadual, distrital ou municipal, encarregados da arrecadação de tributos e da fiscalização dos contribuintes, poderá, de forma motivada, cancelar o registro concedido, quando comprovada pela autoridade competente, em processo administrativo, com garantia do contraditório e ampla defesa, a existência de fundadas razões de interesse público.

Da Dispensa da Adição de Corante

Art. 23. Fica dispensada a adição de corante ao etanol anidro combustível destinado à exportação.

Art. 24. O produtor ou importador poderão ser dispensados de adicionar o corante ao etanol anidro combustível destinado ao mercado interno, somente quando o produto for destinado para movimentação em dutos ou em transporte aquaviário por navegação de cabotagem, devendo ser observado o § 3º do art. 11 da presente Resolução.

§ 1º A dispensa de que trata o caput deste artigo será condicionada à avaliação da ANP, observados os seguintes procedimentos:

I - Encaminhamento pelo transportador dutoviário ou aquaviário, em nome do produtor ou importador de etanol anidro combustível, de solicitação de dispensa de adição de corante;

II - A solicitação indicada no inciso anterior deverá ser encaminhada por meio de fax, conforme orientações indicadas no site: www.anp.gov.br;

III - No ato da solicitação das referidas dispensas, deverão ser informados os volumes comercializados, discriminados por:

- a) produtor ou importador;
- b) firma inspetora contratada, quando for o caso;
- c) por distribuidor;
- d) por centro coletor do produto, quando for o caso;
- e) por duto, por ponto de recepção e por ponto de entrega, no caso de transporte dutoviário; e
- f) por navio, balsa ou barco, por ponto de embarque e por ponto de recepção, no caso de transporte aquaviário.

§ 2º A ANP terá, no mínimo, sete dias úteis, a contar da data de recebimento da solicitação na ANP, para avaliar e, de acordo com o caso, expedir o aceite da dispensa em tela.

Art. 25. O produtor, o distribuidor, o transportador dutoviário ou o transportador aquaviário deverão enviar mensalmente à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês subsequente ao carregamento do produto, informações sobre o volume transportado de etanol anidro combustível sem corante, por meio de endereço eletrônico disponibilizado no site da ANP: www.anp.gov.br.

Parágrafo único. As informações citadas no caput deste artigo deverão ser enviadas, em formato eletrônico, os dados relativos aos volumes corrigidos para a temperatura de 20 °C e discriminados segundo orientações de preenchimento disponibilizadas no site da ANP: www.anp.gov.br.

Das Disposições Gerais

Art. 26. A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter o fornecedor de etanol, importador, firma inspetora, fornecedor de corante, transportador dutoviário ou aquaviário, distribuidor, posto revendedor e outros agentes participantes na movimentação de etanol anidro combustível corado ou não corado e etanol hidratado combustível à inspeção técnica da qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostras de etanol para análise em laboratório da ANP ou por ela contratado.

§ 1º Esta inspeção técnica poderá ser executada diretamente pela ANP com apoio da entidade contratada ou órgão competente sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto na qualidade e confiabilidade das atividades de que trata esta Resolução.

§ 2º Os agentes econômicos ficam obrigados a apresentar documentação comprobatória das atividades envolvidas no controle da qualidade do etanol combustível e do corante, caso sejam solicitados.

Art. 27. Os Postos Revendedores ficam obrigados a fixar nas bombas de etanol hidratado combustível, para perfeita visualização do consumidor, adesivo com logotipo da ANP e com o dizer: "Consumidor, este etanol hidratado combustível não poderá ser comercializado se possuir coloração alaranjada ou aspecto diverso de límpido e isento de impurezas".

Parágrafo único. O texto indicado no caput deste artigo deverá ser escrito em fonte de cor vermelha, do tipo Arial, de tamanho 42 e com fundo branco.

Das Disposições Finais

Art. 28. O não atendimento ao disposto nesta Resolução ou o desvio de etanol anidro combustível sem corante para outros destinos não contemplados por este regulamento sujeita o infrator às penalidades previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1990, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal. Dec. 2953 (31/2007)

Art. 29. Os casos não contemplados nesta Resolução serão objeto de análise e deliberação pela Diretoria da ANP.

Art. 30. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

Art. 31. Ficam revogadas a Portaria ANP nº 126, de 08 de agosto de 2002, e a Resolução ANP nº 36, de 06 de dezembro de 2005.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 3/2011

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao etanol anidro combustível e ao etanol hidratado combustível, nacional ou importado, e estabelece as suas especificações.

2. Normas Aplicáveis

A determinação das características do etanol combustível deverá ser feita mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e/ou normas da ASTM International.

Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade, fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento, devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados.

A análise deverá ser realizada em amostra representativa do produto, coletada segundo as normas ABNT NBR 5764 - Amostragem de Produtos Químicos Industriais Líquidos de uma só Fase, ASTM D4057 - Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products ou ASTM E300 - Practice for Sampling Industrial Chemicals.

Nas Tabelas I e II estão dispostos, respectivamente, os métodos ABNT e ASTM a serem considerados neste regulamento.

Tabela I - Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 5992	Álcool etílico e suas misturas com água - Determinação da massa específica e do teor alcoólico - Método do densímetro de vidro.
NBR 8844	Álcool etílico combustível - Determinação do teor de resíduo por evaporação.
NBR 9866	Álcool etílico - Determinação da acidez total.
NBR 10422	Álcool etílico - Determinação da concentração de sódio - Método da fotometria de chama.
NBR 10547	Álcool etílico - Determinação da condutividade elétrica.
NBR 10891	Álcool etílico hidratado - Determinação do pH - Método potenciométrico.
NBR 10894	Álcool etílico - Determinação da concentração de cloreto e sulfato - Método da cromatografia de íons.
NBR 11331	Álcool etílico - Determinação da concentração de ferro e cobre - Método da espectrofotometria de absorção atômica.
NBR 13993	Álcool etílico combustível - Determinação do teor de gasolina.
NBR 15531	Álcool etílico - Determinação do teor de água - Método volumétrico de Karl Fischer.
NBR 15639	Álcool etílico e suas misturas com água - Determinação da massa específica e do teor alcoólico - Método da densimetria eletrônica.
NBR 15888	Etanol - Determinação do teor de água - Método coulométrico de Karl Fischer.

Tabela II - Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
D381	Gross Content in Fuels by Jet Evaporation.
D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter.

D5501	Determination of Ethanol Content of Denatured Fuel Ethanol by Gas Chromatography.
D7319	Total and Potential Sulfate and Inorganic Chloride in Fuel Ethanol by Direct Injection Suppressed Ion Chromatography.
D7328	Determination of Total and Potential Inorganic Sulfate and Total Inorganic Chloride in Fuel Ethanol by Ion Chromatography Using Aqueous Sample Injection.
E203	Water Using Volumetric Karl Fischer Titration.
E1064	Water in Organic Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration.

3. Especificações

Na Tabela III estão dispostas as especificações do etanol anidro combustível e do etanol hidratado combustível.

As características presentes nas especificações contidas na Tabela III deste Regulamento Técnico deverão ser determinadas conforme a publicação mais recente de cada método de ensaio.

Tabela III - Especificações do etanol anidro combustível (EAC) e o etanol hidratado combustível (EHC)

(1)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		EAC	EHC	NBR	ASTM
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas (LII)		Visual	
Cor	-	(2)	(3)	Visual	
Acidez total, máx. (em miligramas de ácido acético)	mg/L	30		9866	-
Condutividade elétrica, máx.	µS/m	350		10547	-
Massa específica a 20°C (4) (5) (6)	kg/m³	791,5 máx.	807,6 a 811,0	5992 e 15639	D4052
Teor alcoólico (5) (6) (7) (8)	% volume	99,6 mín.	95,1 a 96,0	5992 e 15639	-
	% massa	99,3 mín.	92,5 a 93,6		
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	6,0 a 8,0	10891	-
Teor de etanol, mín. (9)	% volume	98,0	94,5	-	D5501
Teor de água, máx. (9) (10)	% volume	0,4	4,9	15531 15888	E203
Teor de metanol, máx. (11)	% volume	1		cromatografia	
Resíduo por evaporação, máx. (12) (13)	mg/100 mL	5		8644	-
Goma Lavada (12) (13)	mg/100 mL	5		-	D361
Teor de hidrocarbonetos, máx. (12)	% volume	3		13993	-
Teor de cloreto, máx. (12) (14)	mg/kg	1		10894	D7328 D7319
Teor de sulfato, máx. (14) (15)	mg/kg	4		10894	D7328 D7319
Teor de ferro, máx. (14) (15)	mg/kg	5		11331	-

Teor de sódio, máx. (14) (15)	mg/kg	2	10422	-
Teor de cobre, máx. (15) (16)	mg/kg	0,07	11331	-

(1) A ANP poderá acrescentar características adicionais, métodos complementares e/ou impor novos limites às especificações dispostas na Tabela III, deste Regulamento Técnico, para o caso de etanol combustível produzido a partir de métodos ou processos distintos ao da rota fermentativa, que utiliza o caldo e/ou melaço de cana-de-açúcar como matéria-prima.

(2) Laranja após adição do corante especificado segundo a Tabela IV deste Regulamento Técnico.

(3) Não pode conter qualquer corante e, em caso de dúvidas, uma amostra do produto deve ser analisada em laboratório quanto à presença de corante.

(4) Os limites mínimo para a massa específica e máximo para o teor alcoólico do etanol hidratado combustível serão, respectivamente, de 805,0 kg/m³ e 96,6 % em volume (94,7 % massa) na importação, distribuição e revenda do produto, somente quando o teor de hidrocarbonetos for maior do que zero e menor do que o limite permitido, ficando inalterados os respectivos limites superior e inferior.

(5) Será aceita a comercialização de etanol hidratado combustível com limites de massa específica de 799,8 a 802,7 kg/m³ e de teor alcoólico de 95,5 a 96,5 % massa (97,1 a 97,8 % volume), o qual deverá atender aos demais requisitos de qualidade exigidos para o etanol hidratado combustível, sendo permitida, nesse caso, a utilização da nomenclatura etanol hidratado combustível premium.

(6) No caso de etanol hidratado combustível premium, ou seja, o que atender aos limites indicados na nota 5 desta especificação, será aceita a comercialização com limites de massa específica de 796,4 a 802,7 kg/m³ e de teor alcoólico de 95,5 a 97,7 % massa (97,1 a 98,6 % volume) na importação, distribuição ou revenda, quando o teor de hidrocarbonetos for maior do que zero e menor do que o limite permitido.

(7) A unidade %INPM é equivalente à unidade % massa para o teor alcoólico.

(8) Para o etanol anidro combustível, quando o teor de hidrocarbonetos for maior do que zero e menor do que o limite permitido, o item teor alcoólico não será considerado para a importação, distribuição e revenda.

(9) Análise obrigatória quando o etanol combustível for originado de importação, bem como em caso de dúvida quando da possibilidade de contaminação por metanol ou outros produtos ou por solicitação da ANP.

(10) No caso de etanol anidro combustível importado a metodologia ASTM E1064 poderá ser utilizada para determinação do teor de água.

(11) A análise do teor de metanol para etanol combustível somente é obrigatória na certificação do produto pelo importador e em caso de dúvida quando da possibilidade de contaminação por metanol, o que não isenta de responsabilidade cada agente econômico que comercializa o combustível em atender o limite previsto na especificação ao longo de toda a cadeia.

(12) Análise obrigatória na importação, distribuição e revenda, não sendo exigida esta para emissão do Certificado da Qualidade pelo fornecedor de etanol, sendo a determinação do teor de cloreto obrigatória apenas no caso de transporte aquaviário por navegação marítima.

(13) No caso de etanol combustível aditivado a determinação da característica resíduo por evaporação poderá ser substituída pela de goma lavada na emissão do Certificado da Qualidade ou do Boletim de Conformidade.

(14) A análise dos teores de cloreto, sulfato, ferro e sódio para etanol anidro combustível somente são obrigatórias na certificação pelo importador, o que não isenta de responsabilidade cada agente econômico que comercializa o combustível em atender os limites previstos na especificação ao longo de toda a cadeia.

(15) O fornecedor de etanol deverá transcrever no Certificado da Qualidade, para o etanol hidratado combustível, o resultado obtido na última determinação quinzenal, conforme previsto no § 13 do art. 4º da presente Resolução.

(16) Item obrigatório somente quando o etanol anidro combustível for produzido, armazenado ou transportado em equipamentos ou linhas que contenham ligas metálicas compostas por cobre, conforme § 14 do art. 4º.

Na Tabela IV estão relacionadas as especificações do corante a ser adicionado ao etanol anidro combustível.

Tabela IV - Especificação do corante a ser adicionado ao etanol anidro combustível

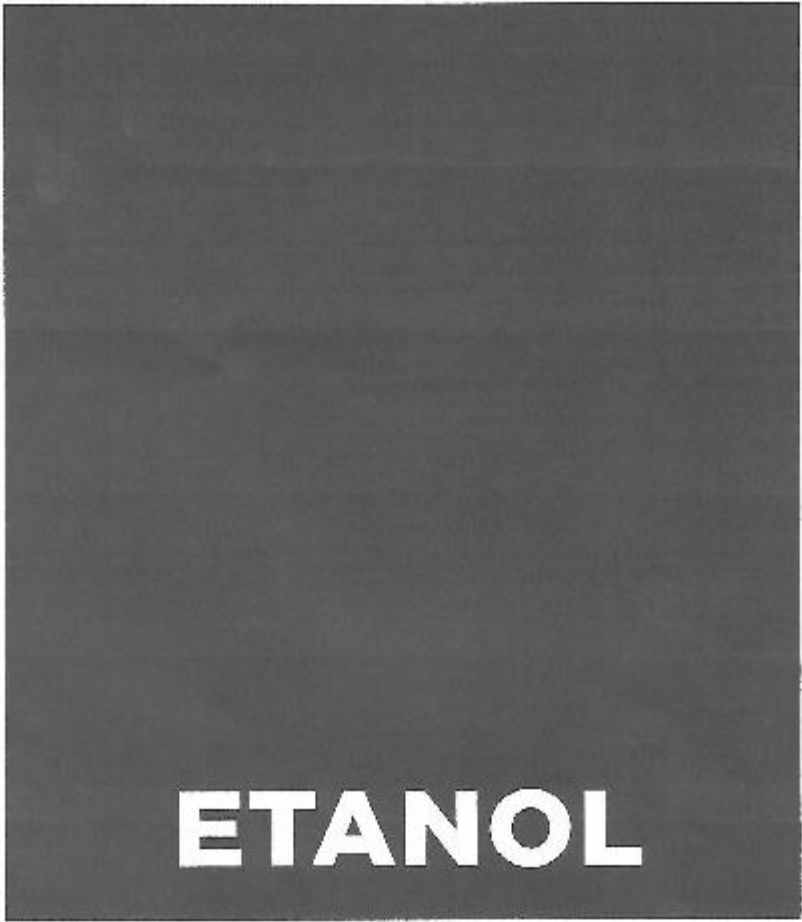
CARACTERÍSTICA	ESPECIFICAÇÃO	MÉTODO
Estado físico	Líquido	visual
Família química - Color index	Solvent Red 19 ou Solvent Red 184	-
	Solvent Yellow 174 ou Solvent Yellow 175	-
Cor	Laranja	Visual
Absorvância a 420 nm	0,150 a 0,190	
Absorvância a 530 nm	0,100 a 0,135	
Solubilidade	Solúvel em etanol anidro combustível e in-	(16)

(16) A absorvância, que deve ser determinada em amostra contendo 15 mg/L do corante em etanol anidro combustível, e a solubilidade devem ser avaliadas considerando metodologia descrita em procedimento disponibilizado no site da ANP: www.anp.gov.br.

☐ Imprensa

Esta caixa não substitui o autógrafo no Diário Oficial da União

ANEXO 02 – TABELA ALCOOLOMÉTRICA – SINDI PETRÓLEO



ETANOL

Sindi
PETRÓLEO

INDICADO PARA O COMEÇO DA VIDA DO CRIANÇA

TABELA DE CONVERSÃO - ETANOL

[illegible]

TABELA DE CONVERSÃO - ETÀ 190L

[illegible]

TABELA DE CONVERSÃO - ETANOL

[illegible]

SINO-CYTO COMÉRCIO VA REFINA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS DO ESTADO DE MATO GROSSO

SINO
PETRÓLEO

TABELA DE CONVERSÃO - ETANOL

Temperatura	Mistura específica a 20 °C		Resultado a 20 °C		Temperatura		Mistura específica a 20 °C		Resultado a 20 °C		Temperatura		Mistura específica a 20 °C		Resultado a 20 °C	
	kg/m³	g/cm³	kg/m³	g/cm³	kg/m³	g/cm³	kg/m³	g/cm³	kg/m³	g/cm³	kg/m³	g/cm³	kg/m³	g/cm³	kg/m³	g/cm³
27,0	803,20	803,20	91,10	91,10	803,20	91,10	91,10	91,10	803,20	91,10	91,10	91,10	803,20	91,10	91,10	91,10
27,5	803,63	803,63	91,10	91,10	803,63	91,10	91,10	91,10	803,63	91,10	91,10	91,10	803,63	91,10	91,10	91,10
27,0	803,55	803,55	91,10	91,10	803,55	91,10	91,10	91,10	803,55	91,10	91,10	91,10	803,55	91,10	91,10	91,10
27,0	803,29	803,29	91,10	91,10	803,29	91,10	91,10	91,10	803,29	91,10	91,10	91,10	803,29	91,10	91,10	91,10
27,0	803,02	803,02	91,10	91,10	803,02	91,10	91,10	91,10	803,02	91,10	91,10	91,10	803,02	91,10	91,10	91,10
27,0	802,75	802,75	91,10	91,10	802,75	91,10	91,10	91,10	802,75	91,10	91,10	91,10	802,75	91,10	91,10	91,10
27,0	802,48	802,48	91,10	91,10	802,48	91,10	91,10	91,10	802,48	91,10	91,10	91,10	802,48	91,10	91,10	91,10
27,0	802,21	802,21	91,10	91,10	802,21	91,10	91,10	91,10	802,21	91,10	91,10	91,10	802,21	91,10	91,10	91,10
27,0	801,94	801,94	91,10	91,10	801,94	91,10	91,10	91,10	801,94	91,10	91,10	91,10	801,94	91,10	91,10	91,10
27,0	801,67	801,67	91,10	91,10	801,67	91,10	91,10	91,10	801,67	91,10	91,10	91,10	801,67	91,10	91,10	91,10
27,0	801,40	801,40	91,10	91,10	801,40	91,10	91,10	91,10	801,40	91,10	91,10	91,10	801,40	91,10	91,10	91,10
27,0	801,13	801,13	91,10	91,10	801,13	91,10	91,10	91,10	801,13	91,10	91,10	91,10	801,13	91,10	91,10	91,10
27,0	800,86	800,86	91,10	91,10	800,86	91,10	91,10	91,10	800,86	91,10	91,10	91,10	800,86	91,10	91,10	91,10
27,0	800,59	800,59	91,10	91,10	800,59	91,10	91,10	91,10	800,59	91,10	91,10	91,10	800,59	91,10	91,10	91,10
27,0	800,32	800,32	91,10	91,10	800,32	91,10	91,10	91,10	800,32	91,10	91,10	91,10	800,32	91,10	91,10	91,10
27,0	800,05	800,05	91,10	91,10	800,05	91,10	91,10	91,10	800,05	91,10	91,10	91,10	800,05	91,10	91,10	91,10
27,0	799,78	799,78	91,10	91,10	799,78	91,10	91,10	91,10	799,78	91,10	91,10	91,10	799,78	91,10	91,10	91,10
27,0	799,51	799,51	91,10	91,10	799,51	91,10	91,10	91,10	799,51	91,10	91,10	91,10	799,51	91,10	91,10	91,10
27,0	799,24	799,24	91,10	91,10	799,24	91,10	91,10	91,10	799,24	91,10	91,10	91,10	799,24	91,10	91,10	91,10
27,0	798,97	798,97	91,10	91,10	798,97	91,10	91,10	91,10	798,97	91,10	91,10	91,10	798,97	91,10	91,10	91,10
27,0	798,70	798,70	91,10	91,10	798,70	91,10	91,10	91,10	798,70	91,10	91,10	91,10	798,70	91,10	91,10	91,10
27,0	798,43	798,43	91,10	91,10	798,43	91,10	91,10	91,10	798,43	91,10	91,10	91,10	798,43	91,10	91,10	91,10
27,0	798,16	798,16	91,10	91,10	798,16	91,10	91,10	91,10	798,16	91,10	91,10	91,10	798,16	91,10	91,10	91,10
27,0	797,89	797,89	91,10	91,10	797,89	91,10	91,10	91,10	797,89	91,10	91,10	91,10	797,89	91,10	91,10	91,10
27,0	797,62	797,62	91,10	91,10	797,62	91,10	91,10	91,10	797,62	91,10	91,10	91,10	797,62	91,10	91,10	91,10
27,0	797,35	797,35	91,10	91,10	797,35	91,10	91,10	91,10	797,35	91,10	91,10	91,10	797,35	91,10	91,10	91,10
27,0	797,08	797,08	91,10	91,10	797,08	91,10	91,10	91,10	797,08	91,10	91,10	91,10	797,08	91,10	91,10	91,10
27,0	796,81	796,81	91,10	91,10	796,81	91,10	91,10	91,10	796,81	91,10	91,10	91,10	796,81	91,10	91,10	91,10
27,0	796,54	796,54	91,10	91,10	796,54	91,10	91,10	91,10	796,54	91,10	91,10	91,10	796,54	91,10	91,10	91,10
27,0	796,27	796,27	91,10	91,10	796,27	91,10	91,10	91,10	796,27	91,10	91,10	91,10	796,27	91,10	91,10	91,10
27,0	796,00	796,00	91,10	91,10	796,00	91,10	91,10	91,10	796,00	91,10	91,10	91,10	796,00	91,10	91,10	91,10
27,0	795,73	795,73	91,10	91,10	795,73	91,10	91,10	91,10	795,73	91,10	91,10	91,10	795,73	91,10	91,10	91,10
27,0	795,46	795,46	91,10	91,10	795,46	91,10	91,10	91,10	795,46	91,10	91,10	91,10	795,46	91,10	91,10	91,10
27,0	795,19	795,19	91,10	91,10	795,19	91,10	91,10	91,10	795,19	91,10	91,10	91,10	795,19	91,10	91,10	91,10
27,0	794,92	794,92	91,10	91,10	794,92	91,10	91,10	91,10	794,92	91,10	91,10	91,10	794,92	91,10	91,10	91,10
27,0	794,65	794,65	91,10	91,10	794,65	91,10	91,10	91,10	794,65	91,10	91,10	91,10	794,65	91,10	91,10	91,10
27,0	794,38	794,38	91,10	91,10	794,38	91,10	91,10	91,10	794,38	91,10	91,10	91,10	794,38	91,10	91,10	91,10
27,0	794,11	794,11	91,10	91,10	794,11	91,10	91,10	91,10	794,11	91,10	91,10	91,10	794,11	91,10	91,10	91,10
27,0	793,84	793,84	91,10	91,10	793,84	91,10	91,10	91,10	793,84	91,10	91,10	91,10	793,84	91,10	91,10	91,10
27,0	793,57	793,57	91,10	91,10	793,57	91,10	91,10	91,10	793,57	91,10	91,10	91,10	793,57	91,10	91,10	91,10
27,0	793,30	793,30	91,10	91,10	793,30	91,10	91,10	91,10	793,30	91,10	91,10	91,10	793,30	91,10	91,10	91,10
27,0	793,03	793,03	91,10	91,10	793,03	91,10	91,10	91,10	793,03	91,10	91,10	91,10	793,03	91,10	91,10	91,10
27,0	792,76	792,76	91,10	91,10	792,76	91,10	91,10	91,10	792,76	91,10	91,10	91,10	792,76	91,10	91,10	91,10
27,0	792,49	792,49	91,10	91,10	792,49	91,10	91,10	91,10	792,49	91,10	91,10	91,10	792,49	91,10	91,10	91,10
27,0	792,22	792,22	91,10	91,10	792,22	91,10	91,10	91,10	792,22	91,10	91,10	91,10	792,22	91,10	91,10	91,10
27,0	791,95	791,95	91,10	91,10	791,95	91,10	91,10	91,10	791,95	91,10	91,10	91,10	791,95	91,10	91,10	91,10
27,0	791,68	791,68	91,10	91,10	791,68	91,10	91,10	91,10	791,68	91,10	91,10	91,10	791,68	91,10	91,10	91,10
27,0	791,41	791,41	91,10	91,10	791,41	91,10	91,10	91,10	791,41	91,10	91,10	91,10	791,41	91,10	91,10	91,10
27,0	791,14	791,14	91,10	91,10	791,14	91,10	91,10	91,10	791,14	91,10	91,10	91,10	791,14	91,10	91,10	91,10
27,0	790,87	790,87	91,10	91,10	790,87	91,10	91,10	91,10	790,87	91,10	91,10	91,10	790,87	91,10	91,10	91,10
27,0	790,60	790,60	91,10	91,10	790,60	91,10	91,10	91,10	790,60	91,10	91,10	91,10	790,60	91,10	91,10	91,10
27,0	790,33	790,33	91,10	91,10	790,33	91,10	91,10	91,10	790,33	91,10	91,10	91,10	790,33	91,10	91,10	91,10
27,0	790,06	790,06	91,10	91,10	790,06	91,10	91,10	91,10	790,06	91,10	91,10	91,10	790,06	91,10	91,10	91,10
27,0	789,79	789,79	91,10	91,10	789,79	91,10	91,10	91,10	789,79	91,10	91,10	91,10	789,79	91,10	91,10	91,10
27,0	789,52	789,52	91,10	91,10	789,52	91,10	91,10	91,10	789,52	91,10	91,10	91,10	789,52	91,10	91,10	91,10
27,0	789,25	789,25	91,10	91,10	789,25	91,10	91,10	91,10	789,25	91,10	91,10	91,10	789,25	91,10	91,10	91,10
27,0	788,98	788,98	91,10	91,10	788,98	91,10	91,10	91,10	788,98	91,10	91,10	91,10	788,98	91,10	91,10	91,10
27,0	788,71	788,71	91,10	91,10	788,71	91,10	91,10	91,10	788,71	91,10	91,10	91,10	788,71	91,10	91,10	91,10
27,0	788,44	788,44	91,10	91,10	788,44	91,10	91,10	91,10	788,44	91,10	91,10	91,10	788,44	91,10	91,10	91,10
27,0	788,17	788,17	91,10	91,10	788,17	91,10	91,10	91,10	788,17	91,10	91,10	91,10	788,17	91,10	91,10	91,10
27,0	787,90	787,90	91,10	91,10	787,90	91,10	91,10	91,10	787,90	91,10	91,10	91,10	787,90	91,10	91,10	91,10
27,0	787,63	787,63	91,10	91,10	787,63	91,10	91,10	91,10	787,63	91,10	91,10	91,10	787,63	91,10		

