

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



### IZANILDE BARBOSA DA SILVA

# POTENCIALIDADES ENERGÉTICAS PROVENIENTE DOS RESÍDUOS DA MANDIOCA (Manihot Esculenta Crantz)

JOÃO PESSOA - PB MARÇO/2019

#### PPGER / MESTRADO ACADÊMICO / Nº 046

#### IZANILDE BARBOSA DA SILVA

# POTENCIALIDADES ENERGÉTICAS PROVENIENTE DOS RESÍDUOS DA MANDIOCA (Manihot Esculenta Crantz)

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração Energia Renovável, como requisito para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora Dr.<sup>a</sup>. Marta Célia Dantas Silva

## Catalogação na publicação Seção de Catalogação e Classificação

\$586p Silva, Izanilde Barbosa da.

POTENCIALIDADES ENERGÉTICAS PROVENIENTE DOS RESÍDUOS DA MANDIOCA (Manihot Esculenta Crantz) / Izanilde Barbosa da Silva. - João Pessoa, 2019. 65 f.

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

1. Resíduos, manipueira, crueira, biocombustível. I.

Silva, Marta Célia Dantas. II. Título.

UFPB/BC

#### IZANILDE BARBOSA DA SILVA

# POTENCIALIDADES ENERGÉTICAS PROVENIENTE DOS RESÍDUOS DA MANDIOCA (Manihot Esculenta Crantz)

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração Energia Renovável, como requisito para a obtenção do título de Mestre.

Banca Examinadora:

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marta Célia Dantas Silva DEER/PPGER/UFPB (Presidente)

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Joelda Dantas (Membro Interno)

PNPD/PPGER/UFPB

<u>Dr. Clóvis Gouveia da Silva</u> DEQ/UFPB (Membro Externo)

> JOÃO PESSOA - PB MARCO/2019

# POTENCIALIDADES ENERGÉTICAS PROVENIENTE DOS RESÍDUOS DA MANDIOCA (Manihot Esculenta Crantz)

### IZANILDE BARBOSA DA SILVA

Defesa Aprovada em 15/03/2019

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Marta Célia Dantas Silva DEER/PPGERUFPB Orientadora

> Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Joelda Dantas PNPD/PPGERUFPB Examinador interno

Dr. Clóvis Gouveia da Silva DEQ/UFPB

Examinador externo

JOÃO PESSOA - PB MARÇO/2019

Dedico este trabalho a Deus, que não me deixou fraquejar, à minha família por ter me educado e me incentivado a alcançar meus objetivos.

Deus é maior! Maior é Deus, e quem tá com Ele Nunca está só O que seria do mundo sem Ele?

Diogo Nogueira

#### **AGRADECIMENTOS**

Gratidão é a palavra mais indicada para este momento especial e jamais serei completamente grata a essas pessoas.

Palavras faltarão para agradecer a todos que participaram comigo nesta caminhada.

Aos meus pais Raimunda e Ovídio apoio incondicional deste projeto de vida e acima de tudo pelos exemplos de vida, dignidade, amor, respeito, sabedoria e religiosidade.

Aos meus irmãos e irmãs, sobrinhos e sobrinhas, cunhados e cunhadas pela importância dos laços familiares.

À professora Dr<sup>a</sup>. Marta Célia Dantas por me orientar e principalmente pelo incentivo a carreira acadêmica.

A meu caro amigo e irmão Habila Thomas serei eternamente grata pelo auxilio em tantas etapas e por me estender a mão em todos os momentos e juntos realizarmos esta pesquisa e outras, e por tantas alegrias e companheirismo.

Aos irmãos e irmãs especiais que fiz no decorrer do mestrado, e estarão sempre comigo no meu coração, e que estiveram em momentos de alegrias e turbulências: Jéssica companheira e amiga (e sua família que me acolheu carinhosamente), Iuri (um amigo especial, companheiro), Raonil (super- amigo), Edson com nossas conversas longas que sempre me engrandece quando ouço, Graziela, Issac (sempre pronto para ajudar), Alex (com suas mensagens de bom dia), Adson Bruno com sua positividade.

Obrigada a todos pela amizade, carinho e compreensão.

A duas pessoas especiais que me acolheram no início da jornada, Socorro, Lisieux.

Aos professores, técnicos e funcionários do PPGER-CEAR.

Aos Técnicos dos laboratórios por onde fiz análises.

Aos gerentes e proprietários das fábricas de farinha de mandioca do município de Pedra de Fogo pelos resíduos fornecidos.

A todos que contribuíram direta e indiretamente para essa realização e que estiveram próximos de mim, fazendo a vida valer a pena.

#### **RESUMO**

A produção de bioetanol a partir de biomassa amilácea de várias fontes como a mandioca, tem sido vista como alternativas promissoras e ambientalmente sustentáveis para substituição dos combustíveis fósseis, bem como o aproveitamento dos resíduos gerados a partir do processamento destas. Tendo em vista a grande produção de materiais agroindustriais provenientes da cultura da mandioca com uma das maiores produções nacional, e a atual busca pela utilização de fontes renováveis de energia, juntamente com a necessidade de informações sobre o material combustível para o desenvolvimento de tecnologias de conversão dos resíduos agroindustriais, em biocombustíveis. O objetivo principal desta pesquisa é o aproveitamento residual da mandioca para geração de energia. Os resíduos analisados tiveram procedência de duas agroindústrias situadas na cidade de Pedras de Fogo-PB e foram coletados e selecionados dois tipos de resíduos: sólidos (cascas) e líquido (manipueira). As produções geradas mensalmente de resíduos nas duas agroindústrias são de 12.43 toneladas de cascas em um mês e 10.916 litros de manipueira. As caracterizações tiveram resultados significativos. Nos ensaios de umidade 93,03% para a manipueira e 88,5 para a casca, poder calorifico de 16,22 MJ/Kg, as cinzas 0,8 para manipueira e 1,6 para as cascas. Na fermentação alcoólica as melhores condições para produção de etanol no presente estudo foram: os meios de cultivo inoculados M2 e M4 com valores de açucares redutores 35,7 g.L<sup>-1</sup> e 26 g.L<sup>-1</sup> e para o meio de cultivo com acréscimo de melaço o resultado dos açucares redutores foi de 57,4 g.L<sup>-1</sup>., o teor alcoólico do vinho delevedurado foram encontrados para os cultivos M2, M4 e M5 os valores de 2.2 °GL, 2.5 °GL e 5.9 °GL respectivamente. Os resultados indicam que os resíduos da mandioca possuem importantes características e potencial para a produção de biocombustíveis. Este estudo tem como produto final dados experimentais do aproveitamento dos resíduos industriais, visando a geração de energia limpa e renovável e cada vez mais atrativa no mundo, considerando a crescente preocupação ambiental e econômica.

Palavras-Chave: Resíduos, manipueira, crueira, biocombustível.

#### **ABSTRACT**

The production of bioethanol from amylaceous biomass from various sources such as cassava has been seen as promising and environmentally sustainable alternatives to replace fossil fuels, as well as the use of waste generated from the processing of these. Considering the large production of agroindustrial materials from the cassava crop with one of the largest national productions, and the current search for the use of renewable energy sources, together with the need for information on the fuel material for the development of conversion technologies of agro-industrial waste, in biofuels. The main objective of this research is the residual use of manioc for energy generation. The residues analyzed came from two agroindustries located in the city of Pedra de Fogo-PB and two types of residues were collected and selected: solid (bark) and liquid (manipueira). Monthly waste generated in the two agroindustries is 12.43 tons of bark in one month and 10,916 liters of manure. The characterizations had significant results. In the humidity tests 93.03% for the manipueira and 88.5 for the bark, calorific value of 16.22 MJ / kg, the ashes 0.8 for manipueira and 1.6 for the barks. In the alcoholic fermentation, the best conditions for ethanol production in the present study were: M2 and M4 inoculated culture media with reductive sugars 35.7 g.L<sup>-1</sup>and 26 g.L<sup>-1</sup>and for culture medium with addition of molasses The result of reducing sugars was 57.4 g.L<sup>-1</sup>., the alcohol content of the wine was found for the M2, M4 and M5 cultures, the values of 2.2 °GL, 2.5 °GL and 5.9 °GL respectively. The results indicate that cassava residues have important characteristics and potential for the production of biofuels. This study has as final product experimental data on the use of industrial waste, aiming at the generation of clean and renewable energy and increasingly attractive in the world, considering the growing environmental and economic concern.

**Keywords:** Waste, manipueira, crueira, biofuel.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Matriz Energética Mundial ano 2016
Figura 2 - Matriz Energética Brasileira ano 2017
Figura 3 - Matriz Elétrica Mundial ano 2017
Figura 4 - Matriz Elétrica Brasileira ano 2017
Figura 5- Evolução da produção de raiz de mandioca no Brasil
Figura 6 - Evolução da área plantada no Brasil
Figura 7 - Processo de fabricação da farinha nas agroindústrias do estudo
Figura 8- Rotas tecnológicas para produção de etanol de fonte amilácea30
Figura 9: Resíduos sólidos gerados mensalmente da produção da mandioca42
Figura 10: Teor de umidade da manipueira e casca
Figura 11: determinação de cinzas da manipueira e da casca
Figura 12 - TGA e DTG da casca da mandioca em atmosferas deN <sub>2</sub>
Figura 13 - Decaimento da concentração de substrato (Brix) em relação ao tempo para os experimentos
Figura 14 – Consumo dos açucares no processo de fermentação
Figura 15 - E1- Ensaio 1 Comportamento do crescimento da biomassa em relação ao tempo, cultivo <i>in-natura</i>
Figura 16 - E 2- Ensaio 2 Comportamento do crescimento da biomassa em relação ao tempo, cultivo com inóculo
Figura 17 - E 3- Ensaio 3 Comportamento do crescimento da biomassa em relação ao tempo, cultivo hidrolisado sem inóculo
Figura 18 - E 4- Ensaio 4 Comportamento do crescimento da biomassa em relação ao tempo, cultivo hidrolisado com inóculo.
Figura 19 - E 5 - Ensaio 5 Comportamento do crescimento da biomassa em relação ao tempo, cultivo com adição de melaço

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Resíduos líquidos gerados no beneficiamento da mandioca.	43
Tabela 2- Poder calorifico de partes da Planta de mandioca	47
Tabela 3 - Poder calorifico de biomassa seletas	47
Tabela 4 – Caracterização físico- química da manipueira	50
Tabela 5 - Parâmetros determinados ao final do processo fermentativo	54
Tabela 6 - Produtividade do álcool, rendimento d da mandioca, no Brasil	55
Tabela 7- produtividade e rendimento da fermentação	55

# LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	. 35
Equação 2	36
Equação 3	37
Equação 5.	. 40

# SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
1.1.	Objetivos	18
1.1.1.	Objetivo Geral	18
1.1.2.	Objetivos Específicos	18
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	19
2.1.	Energias Renováveis	19
2.2.	Biomassa	23
2.3.	Bioetanol	23
2.4.	Mandioca	24
2.4.1.	Economia da cultura da mandioca	25
2.5.	O Processamento da farinha de mandioca	27
2.5.1.	Casca da mandioca	28
2.5.2.	Manipueira	28
2.6. prima	Procedimento tecnológico para obtenção do bioetanol proveniente de maté amilácea	
2.6.1.	Hidrólise enzimática	30
2 ( 2		
2.6.2.	Hidrólise ácida	30
2.6.2. 2.7.	Hidrólise ácida  Estado da arte do processo hidrolítico	
		31
2.7.	Estado da arte do processo hidrolítico	31
2.7. 2.8.	Estado da arte do processo hidrolítico  Fermentação alcoólica	31
<ul><li>2.7.</li><li>2.8.</li><li>2.9.</li></ul>	Estado da arte do processo hidrolítico	31 32 33
<ul><li>2.7.</li><li>2.8.</li><li>2.9.</li><li>3.</li></ul>	Estado da arte do processo hidrolítico	31 32 33 34
<ol> <li>2.7.</li> <li>2.8.</li> <li>2.9.</li> <li>3.</li> <li>3.1.</li> </ol>	Estado da arte do processo hidrolítico	31 32 33 34 35
<ol> <li>2.7.</li> <li>2.8.</li> <li>2.9.</li> <li>3.1.</li> <li>3.2.</li> </ol>	Estado da arte do processo hidrolítico	31 32 33 34 35

3.2.4.	Poder calorífico	36
3.2.5.	Determinação de acidez total titulável	37
3.2.6.	Determinação de sólidos solúveis totais (SSS)	37
3.2.7.	Potencial Hidrogeniônico - pH	37
3.3.	Pré-tramento – Hidrólise Ácida	38
3.4.	Fermentação	38
3.4.1.	Determinação dos açucares redutores	38
3.4.2.	Cinética do processo fermentativo	39
3.5.	Teor Alcoólico do Vinho	39
3.6.	Concentração de biomassa (g L-1)	39
3.7.	Rendimento da fermentação	40
3.8.	Produtividade das fermentações	40
3.9.	Destilação	40
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1.	Quantificação dos resíduos	42
4.2.	Caracterização Físico-Química	43
4.2.1.	Teor de umidade	44
4.2.2.	Determinação de Cinzas	45
4.2.3.	Análise termogravimétrica	45
4.2.4.	Poder calorifico	46
4.2.5.	Acidez total titulável	47
4.2.6.	Sólidos solúveis totais SSS	47
4.2.7.	Potencial Hidrogeniônico - pH	48
4.2.8.	Fermentação	48
4.2.9.	Açúcares Redutores (AR) e Açucares Redutores Totais( ART)	50
4.3.	Cinética do Processo fermentativo	51
4.3.1.	Destilação	56

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	59
REFERÊNCIAS	60

## 1. INTRODUÇÃO

A crise energética mundial, o aumento no preço do petróleo juntamente com as previsões de esgotamento dos recursos e o comprometimento com as questões ambientais, contribuíram para um avanço de pesquisas em recursos renováveis para produção de energias renováveis, produção de tecnologia limpa e sustentável como alternativa ao uso do petróleo. (PEREIRA et al., 2010).

A produção de bioetanol, a partir de biomassa amilácea de várias fontes, tem sido vista como alternativas promissoras e ambientalmente sustentáveis para substituição dos combustíveis fosseis.

A importância do aproveitamento energético da biomassa aplicando processos de conversão, agrega valor ao meio ambiente, melhora a produtividade de energia, reduz a dependência de combustíveis fósseis e contribui para o desenvolvimento de bioenergia limpa e renovável. Neste contexto, a busca por fontes de energia renovável vinculada a solução de passivos ambientais, causados pelos resíduos agrícolas sem destinação adequada, é fator relevante no aproveitamento dos resíduos.

O Brasil é um país tropical e com um potencial para a biomassa, devido a produção agroindustrial, existe biomassa disponível, devido à grande produtividade de massa vegetal e animal. A biomassa é definida como todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de vegetal ou animal), que pode ser utilizado para produção de energia (TOLMASQUIM, 2016).

Vale ressaltar que a biomassa é uma forma de armazenamento de uma pequena fração de energia solar que incide na superfície da terra na forma de ligações moleculares orgânicas no qual é liberada via processos biológicos e termoquímicos (SOUZA et al., 2004). A biomassa é renovável, devido não contribuir para o acumulo de dióxido de carbono na atmosfera, ao contrário dos combustíveis fosseis, todo CO<sub>2</sub> liberado durante o uso da biomassa é reabsorvido no processo de fotossíntese para sua formação (COELHO et al., 2017).

Segundo Martinez (2016), a biomassa origina-se de material orgânico de origem vegetal ou animal, a qual pode –se utilizar como fonte de energia, os resíduos agroindustriais e animais, plantações energéticas e o lixo urbano, os tipos de biomassa usadas para geração de energia são inúmeras como a casca de arroz e do coco verde, eucalipto, ouriço de sapucaia, resíduos da mandioca. Neste contexto, dentre as vantagens para utilização da biomassa pode-se citar: baixo

custo de aquisições, não emite dióxido de enxofre, as cinzas são menos agressivas ao meio ambiente que as originárias de combustíveis fósseis. Por conseguinte, a biomassa para produção de etanol além das vantagens elencadas, podemos citar a redução de resíduos que seriam descartados na natureza, possibilitando o fechamento do ciclo de carbono, a partir do aproveitamento dos resíduos agroindustriais na produção de etanol (NUNES et al., 2013).

Nesta perspectiva as principais matérias-primas para obtenção de etanol são ricas em açúcares solúveis provenientes da cana-de-açúcar, amido da mandioca e de grãos como milho e sorgo, a celulose contida em bagaço de cana e resíduos florestais. E cada elemento tem características especificas e processamentos tecnológicos diferenciados para a obtenção do etanol (VEIGA, 2012). Neste contexto, existem diferentes métodos de obtenção do etanol, a via sintética e a via fermentativa. A mais utilizada no Brasil é a fermentativa; devido ao fato de possuir um amplo número de matéria-prima em todo o território como a cana-de-açúcar, milho, soja, café, batata-doce, mandioca. Sendo que o destaque de produção de etanol a cana-de-açúcar e o milho no Brasil, com produção na safra de 2016/2017 foi de 27,80 bilhões de litros e 234 milhões, respectivamente. Onde a produção do etanol do grão de milho excede o valor da cana de açúcar em 10% a 15%, devido a inclusão de enzimas. Contudo, o etanol de cana-de-açúcar é mais produtivo, pois são geradas de 60 a 120 toneladas por hectare de cana plantada, enquanto que o milho produz entre 15 a 20 toneladas por hectare (COELHO et al., 2017).

O Brasil possui variedades de culturas agrícolas, gerando grandes quantidades de resíduos, onde alguns não são aproveitados mesmo tendo um potencial energético. Considerando essas culturas, o Norte, Sul e o Nordeste são detentores da grande produção da farinha de mandioca. A mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) tem importância fundamental na alimentação humana de populações, com 65% da produção mundial de raízes destinadas para o consumo humano tanto na forma *in natura* quanto sob formas derivadas. Tendo como principais produtores a Nigéria, Brasil, Tailândia e a Indonésia (VIEIRA, 2012).

Desta forma, a mandioca está acrescentada a alimentação dos brasileiros como um dos principais alimentos, quer na forma de amidos e derivados, na forma de farinha, tapioca ou em menor escala na alimentação de animais. Para Valle (2007), a mandioca tem um grande potencial de utilização para produção do etanol, devido as suas características biológicas que podem colaborar significativamente para diminuir os impactos sociais e ambientais decorrentes dessa cultura.

Segundo Pereira et al. (2010), o Brasil tem características especificas de clima e escassez de água ao longo do ano, ocasionando impactos diretos na produção agrícola de determinadas regiões. Por conseguinte, em algumas regiões, os agricultores estão substituindo as plantações por espécies que se adaptam as condições de solo e clima, como é o caso da mandioca.

Apesar da cana de açúcar ter seu etanol como principal componente da matriz brasileira, contudo existe foco de pesquisas sobre etanol de amido e de celulose, visando a sustentabilidade, consolidação e maior produção de energias renováveis no Brasil a partir da biomassa.

Sendo assim, a motivação para este trabalho foi caracterizar os resíduos descartados do processo de produção de farinha de mandioca, processo pouco empregado na geração de energia, e a partir da caracterização, a viabilidade de produção energética, através do processo de conversão energética para produção de biocombustíveis, contribuindo então com importantes dados para as pesquisas voltadas nessa área.

#### 1.1. Objetivos

#### 1.1.1. Objetivo Geral

Aproveitar os resíduos da mandioca (casca e manipueira) para geração de energia.

#### 1.1.2. Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral, os objetivos específicos foram divididos em:

- Traçar um panorama dos resíduos provenientes de mandioca no Brasil;
- Quantificar a biomassa residual da mandioca;
- Caracterizar as propriedades físico-químicas e energéticas da biomassa in natura;
- Tratar a matéria-prima e testar métodos de conversão para a produção do bioetanol

#### 2. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 2.1. Energias Renováveis

As últimas décadas evidenciaram que os combustíveis fósseis e outros recursos naturais não renováveis estão se dirigindo para o esgotamento e a poluição ambiental está se tornando cada vez mais grave. Atingir soluções para os problemas ambientais hoje enfrentados, requer ações potenciais a curto, médio e longo prazo para o desenvolvimento sustentável. Com isso, os recursos energéticos renováveis apresentam-se como uma das soluções mais eficientes e eficazes (MARTÍNEZ, 2014).

A energia renovável, como uma parte importante do sistema energético mundial, é propícia ao desenvolvimento harmonioso da humanidade e da natureza. Alguns países estão focando maior atenção no desenvolvimento das energias renovaveis, considerando a pressão de escasses de energia e deterioração ambiental dos recursos naturais (SALLA; CABELLO, 2010). O Brasil produz energia por fontes renováveis há mais de 100 anos, com a instalação da primeira geração de energia hidráulica, as margens do rio Paraibuna na cidade de Juiz de Fora, estado de Minas Gerais. A partir dessa iniciativa passou-se a olhar os rios como fonte de riqueza energetica e acelerou-se o processo de desenvolvimento da técnica e construções de novas hidreletricas, colocando o Brasil no ranking mundial de energias renováveis(FAPESP, 2010)

Segundo o Boletim de Informações Gerenciais publicado pela Agência Nacional de Energia Elétrica em junho de 2018, a geração hidráulica representou 77,5% da matriz energética brasileira que compõe o Sistema Interligado Nacional. No entanto, a falta de investimentos, falhas no planejamento e a escassez de chuvas no período de 2001 a 2002, foi consequência da maior crise energética no país. Para amenizar a crise, foi criada a Medida Provisória nº 2152-2 conhecida com MP do apagão, que tinha por objetivo "propor e implementar medidas de natureza emergencial decorrentes da atual situação hidrológica crítica para compatibilizar a demanda e a oferta de energia elétrica, de forma a evitar interrupções intempestivas ou imprevistas do suprimento de energia elétrica". Essa medida foi um dos marcos para a diversificação da matriz energética, com o intuito de reduzir a dependência do sistema hidrológico e supri a demanda energética, e ainda previu o fomento de pesquisas sobre fontes de energias alternativas e procedimentos para as autorizações (FAPESP, 2010).

Neste contexto foi criada a Resolução CONAMA nº 279/2001, onde trata do procedimento de licenciamento ambiental para empreendimentos elétrico com pequeno

potencial de impacto ambiental, com destaque para as usinas eólicas e outras fontes alternativa de energia. O CONAMA em 2014 editou norma específica para licenciamento de empreendimentos eólicos: a Resolução nº 462/2014. Essa resolução esclarece que cabe ao órgão licenciador enquadrar o empreendimento como sujeito ao licenciamento ambiental simplificado com base em seu porte, localização e o baixo potencial poluidor da atividade.

A partir dos marcos regulatórios nacionais, diversos estados promulgaram suas legislações, o licenciamento ambiental de empreendimentos de energias renováveis, de maneira especial para as fontes eólica e solar

O programa RenovaBio, é o mais novo instrumento legal com extremo potencial de fomentar a geração de energia renovável, instituído pela Lei Federal nº 13.576/2017. Ao estipular metas anuais de descarbonização para o setor de combustíveis, a norma busca estimular o aumento da produção e participação dos biocombustíveis na matriz energética dos transportes brasileiros, abrindo espaço para que esta indústria cresça nos próximos anos. É importante ressaltar que o RenovaBio cria o Crédito de Descarbonização (CBIO), um título financeiro negociável na bolsa de valores que representa os níveis de eficiência energética do biocombustível produzido pelas distribuidoras e que deriva de certificação aprovada pela Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2017; BRASIL,2017).

Para atingir as metas de redução de 37% das emissões de gases de efeito estufa em comparação com 2005, faz parte do compromisso do Brasil buscar as políticas para o desenvolvimento das energias renováveis assumido no Acordo de Paris de mudanças climáticas da ONU, e até o ano de 2025 aumentar a participação das energias renováveis em 45% da matriz energética (EPE, 2018).

O enquadramento legal das energias renováveis no Brasil contribuiu para avanços significativos neste campo, no entanto, ainda é insuficiente para integrar as energias renováveis no sistema energético nacional.

Conforme estudos da EPE (2018), ilustrado pela Figura 1, embora a matriz energética mundial, ainda não predomina as enegias renováveis, sendo que a biomassa se destaca significamente, ocupando posição de 9,8% com relação as demais fontes renováveis.

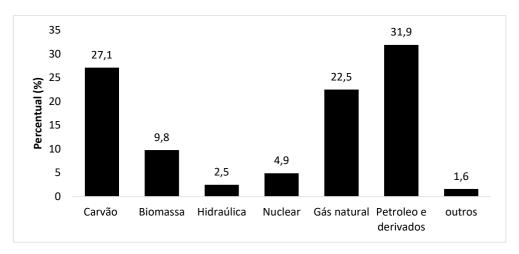


Figura 1 - Matriz Energética Mundial, ano 2016.

Fonte: EIA, 2018

Conforme a Figura 2, o destaque da matriz energetica brasileira está na biomassa com produtos derivados da cana-de-açucar, isto se deve ao fato da susbstituição da gasolina pelo etanol no Brasil que iniciou em 1975, no qual o governo brasileiro lançou o Programa do álcool (Proálcool), com esta medida o gorverno tinha a pretenção de minimizar os custos altos da gasolina, bem como a dependência de importações de petróleo, e por sua vez garantir a produção de etanol e apoio no desenvolvimento tecnologico da industria sucroalcooleira (WALTER; DOLZAN, 2011). Assegurando desta forma a importancia no emprego de outras fontes de biomassa capazes de produzir etanol, tornando-a cada vez mais renovável.

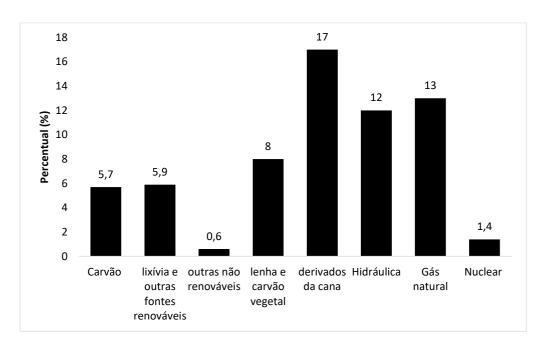


Figura 2 - Matriz Energética Brasileira, ano 2017.

Fonte: EPE, 2018

É importante ressaltar a diferença entre matriz energética e matriz elétrica, pois o sistema energético representa o conjunto de fontes de energia utilizadas desde combustiveis até eletricidade e a matriz elétrica é constituida por fontes disponiveis para gerar eletricidade, sendo ela parte da matriz energetica.

Ao analisar a soma das energias renováveis, o Brasil se sobressai com relação a dados mundiais com o total de 24,5 da oferta em renováveis, ou seja, o Brasil se destaca no ambito mundial referente as energias renováveis, e menos gases de efeito estufa lançados na atmosfera. (EPE, 2018).

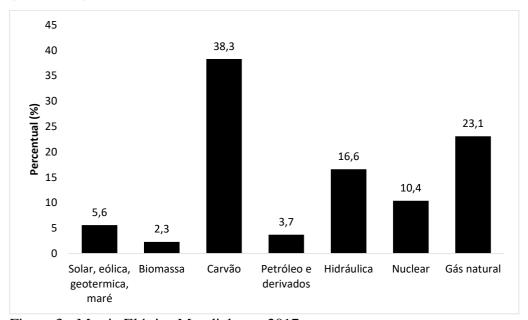


Figura 3 - Matriz Elétrica Mundial, ano 2017.

Na matriz energética brasileira, o que predomina é a matriz elétrica de origem renovável, com ênfase para a fonte hídrica que responde por 65,2% da oferta interna que somada as outras fontes renováveis, correspondem a 80,33% da oferta interna de eletricidade no Brasil de acordo com a Figura 4. Esse percentual se refere a soma dos montantes referente a produção nacional e importações.

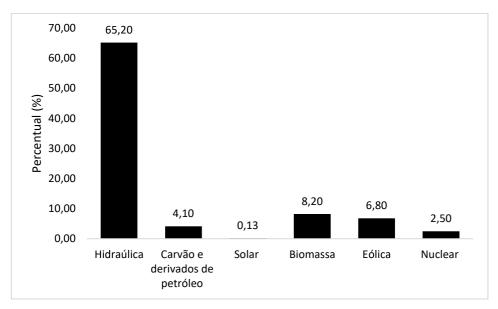


Figura 4 - Matriz Elétrica Brasileira, ano 2017.

Fonte: EPE, 2018

#### 2.2. Biomassa

Desde o período das crises energéticas, decorrente do petróleo, do carvão e da água, a biomassa como recurso energético já era utilizada no Brasil. Pois a dependência de combustíveis fosseis sempre foi preocupante principalmente após a Revolução Industrial (GOLDEMBERG, 2007).

Palotina; Fabiano; Scheufele (2017), em seus estudos, classificam a biomassa como uma fonte primaria de energia não fóssil, destinada ao aproveitamento energético, de origem animal ou vegetal. Segundo Cortez et al (2008) a biomassa utilizada para fins energéticos e de acordo com sua origem, classifica-se em: biomassa energética florestal, agropecuária e urbana. Destas atividades são gerados rejeitos urbanos e agroindustriais. Para que possam ser usados para fins energéticos, é necessárias diferentes tecnologias de conversão (CORTEZ, 2008). Desta forma, pode-se produzir energia de qualidade e evitar que esses rejeitos poluam o meio ambiente, favorecendo o interesse no desenvolvimento de energia limpa e produção de biocombustíveis, dentre eles, o bioetanol. Portanto, a biomassa é fonte promissora para a produção de energia com potencial de crescimento, a medida que se dá o avanço nos processos de transformação da biomassa.

#### 2.3. Bioetanol

O etanol é uma fonte renovável e pouco poluente, um produto de diversas aplicações no

mercado automotivo desde o uso adicionado à gasolina ou na forma hidratada, em perfumarias, materiais de limpeza, medicamentos e bebidas alcoólicas. Conhecido como álcool etílico, fórmula molecular C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (ORDONEZ; CABELLO, 2011), (BARCELOS, 2012).

Todos os esforços na busca e uso de matérias-primas, com o intuito de aumentar a produção de etanol, associada ao objetivo de minimizar os impactos ambientais causados pelo uso dos combustíveis fósseis, a atenção tem se intensificado no meio acadêmico, com o intuito de desenvolver pesquisas relacionadas ao uso de subprodutos da agroindústria (CASTRO; PEREIRA, 2010; VEIGA, 2012). Dependendo da matéria-prima utilizada e das etapas de processamento, o etanol passa a ser chamado de primeira, segunda ou terceira geração.

Segundo Barcelos et al., (2011) existe no Brasil a consolidação e sucesso do etanol da cana de açúcar, porém é necessário a busca de outras fontes, para não manter o foco apenas em uma cultura. Além disso, apesar de vantajosa, a cana-de-açúcar não é uma opção viável para todas as regiões do mundo. Pesquisas se intensificam na otimização dos processos tecnológicos para conversão e biotecnológicos para uso da composição da matéria-prima lignocelulósica (palha de milho e arroz, bagaço de cana, resíduos da indústria de polpa de frutas e efluentes domésticos, industriais e as microalgas), estes resíduos gerados em abundância nos setores agrícola e florestal, podem ser utilizados para a produção do bioetanol de segunda e terceira geração.

Nigam e Sing (2011) destacam uma vantagem da produção de biocombustíveis de segunda geração em relação aos de primeira geração, é o uso de matérias-primas não comestíveis, pois não competem com o setor alimentício. Paes (2012) explica que o processo de produção do etanol de segunda geração, necessita do tratamento prévio da matéria prima, através da hidrólise enzimática ou ácida, com o objetivo de romper as cadeias da celulose e hemicelulose. Desta forma, os açúcares reduzidos, obtidos no processo da hidrólise, poderão ser fermentados e em seguida, submetidos ao processo da destilação.

#### 2.4. Mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) é uma planta de raiz tuberosa da família da Euphorbiaceae, nativa da America do Sul. Fonte primária de amido, a mandioca é considerada o sexto alimento mais importante no mundo, é uma cultura encontrada em quase todo o território nacional (PAES, 2012). A mandioca teve seu maior desenvolvimento nos estados do Centro-Oeste, Norte e Nordeste, e nos últimos anos tem-se a região Sul como detentora da

produção, em escala industrial. (CAMILLI, 2010).

Nas décadas de 30 e 70, estudos mostraram o potencial da mandioca para a obtenção do etanol, devido ao elevado índice de carboidratos. Logo, com a dificuldade energética, se iniciou no Brasil, a implantação de usinas para a geração do etanol derivado da mandioca, mas a produção de álcool da cana de açúcar, sempre se aperfeiçoando em aspectos tecnológicos e econômicos, como consequência, a mandioca foi gradativamente negligenciada sem muitos investimentos e recursos (SANTOS, 2010).

Pinto (2013), mostra que devido a capacidade de armazenamento de amido nas raízes, a mandioca pode ser a alternativa viável para a produção de álcool, favorecendo as comunidades tradicionais e ou de pequenos e médios produtores, favorecendo assim, a industrialização. Desta forma, as comunidades produtoras de farinha, poderiam se tornar auto- sustentável na produção de biocombustíveis e desenvolveriam tecnologias para uma nova matriz produtiva, visto que, a mandioca é produzida em todo o território brasileiro. As casas de farinha, muito comum em pequenas comunidades, são os locais onde se processa a matéria-prima para a fabricação da farinha. Geralmente a população destas pequenas comunidades, são de baixa renda, e essas pessoas buscam um meio de sobrevivência na agricultura, através do cultivo da mandioca (SOUSA, et al., 2014; SUMAN et al., 2011).

#### 2.4.1. Economia da cultura da mandioca

Segundo o Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (CEPEA), da Esalq/USP (2018), a indústria da mandioca deve continuar limitada ao centro sul, onde novas áreas foram cultivadas e produtores sendo atraídos pelos altos preços. As produções no Nordeste com o melhoramento das chuvas em 2017 permitiram que áreas maiores fossem plantadas tendo destaque os estados de Pernambuco e Alagoas. O Pará é o estado com a maior produção de raiz de mandioca do Brasil, com safra de 5,01 milhões de toneladas em 2017, seguido por Paraná e Bahia, com 2,76 e 1,75 milhões de toneladas, respectivamente. Juntas, essas unidades da federação representam quase metade da produção nacional.

A Figura 5 destaca a evolução da produção de mandioca no Brasil nos últimos anos. Observa-se uma queda em 2017, se comparada com os anos anteriores, devido a redução de área plantada, visto que muitos produtores estão migrando para culturas "mais rentáveis" como o milho e a beterraba.

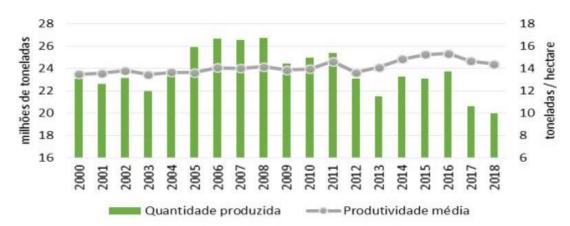


Figura 5 - Evolução da produção de raiz de mandioca no Brasil.

Fonte: CONAB, 2019.

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a produção brasileira de raiz de mandioca atingiu 23,71 milhões de toneladas no ano de 2016 (Figura 5) com área colhida de 1,55 milhões de hectares. Em 2017, devido à redução da área plantada observada na maioria das regiões brasileiras, a safra foi de 20,80 milhões de toneladas (Figura 6).

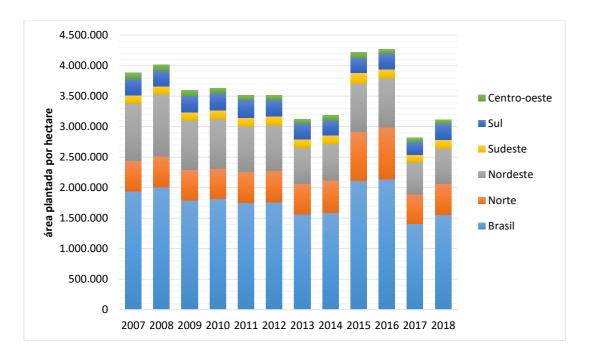


Figura 6 - Evolução da área plantada no Brasil.

Fonte: CONAB, 2019.

A Figura 6 ilustra a produção de mandioca que no período de 2007 até 2014 houve um decréscimo de área plantada. Segundo a Conab (2018) isto ocorreu por diversos fatores, falta de incentivo para a produção e fatores climáticos. No período de 2015 a 2016 foi o período de

melhor produção nos últimos 10 anos, ultrapassando os dois milhões de hectare por área plantada.

#### 2.5. O Processamento da farinha de mandioca

O processo de transformação da mandioca *in natura*, em farinha de mandioca, inicia-se com a colheita das raízes da mandioca, lavagem, retirada da casca, moagem, prensagem, cozimento e embalagem, dependendo da finalidade do produto. Nestes processos os resíduos sólidos gerados, são em grandes quantidades, os sólidos (cascas, cepas, crueiras, farelo), os líquidos (manipueira e água de lavagem das raízes). Em alguns casos, a casca e crueira são utilizadas como alimento para animais; e a manipueira descartada em fossas sépticas. Em muitos casos, estes resíduos são descartados sob forma inadequada ao ambiente, favorecendo a degradação do solo e corpos hídricos (ANTONIO BIZZO et al., 2014).

A Figura 7 ilustra o fluxograma de fabricação da farinha no processo agroindustrial e os resíduos gerados.

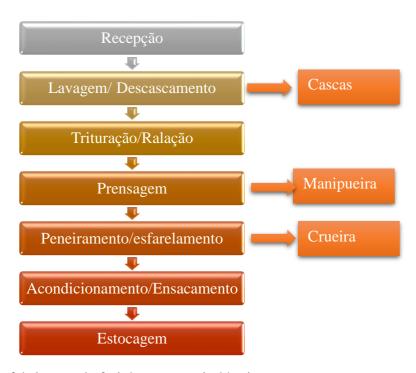


Figura 7 - Processo de fabricação da farinha nas agroindústrias.

Existe dois tipos de beneficiamento no processo de produção da farinha: o manual e o industrial. No descascamento manual, o volume de efluente gerado tende a ser menor do que quando se utiliza máquinas para essa atividade, pois para que a máquina descasque as raízes,

usa-se areia e muita água para lavar as mesmas, após a raspagem (SALLA, 2008).

De acordo com Cereda (2001b), para uso de subsistência na utilização das raízes da mandioca, não é gerado resíduos significativos, mas em escala agroindustrial ou quando sua utilização é maior para produção comercial, há tendência para sérios problemas ambientais, considerando até as pequenas unidades fabris, como as casas de farinha, pela tradição de reunir várias famílias de uma comunidade para utilização do maquinário que geralmente é construído pelas prefeituras das cidades.

#### 2.5.1. Casca da mandioca

A literatura reporta o desperdício da casca da mandioca nos países em desenvolvimento e destaca que este resíduo pode ser reaproveitado para a produção de biocombustíveis (bioetanol, biogás, briquetes, entre outros) (OLIVEIRA, 2013; TSCHOEKE et al., 2017). Neste contexto, a produção de briquetes, seria uma alternativa sustentável no aproveitamento das cascas, reduzindo os problemas ambientais. Pois, a lenha utilizada nos fornos, geralmente são de origem florestal duvidosa (VIEIRA, 2012).

#### 2.5.2. Manipueira

A manipueira da mandioca é um liquido que possui alta carga orgânica, contém o ácido cianídrico, que é um composto químico encontrado naturalmente na composição da mandioca (FIORDA et al.,2013; FIORETTO, 2001). Quando descartada no solo e corpos d'água, além de deixar fortes odores e contaminar, estes resíduos servem como meios de propagação de vetores de doenças, uma vez que moscas e roedores se reproduzem nestes lugares, transmitindo doenças para as comunidades que moram nas proximidades destes locais, além de poluir visualmente o local onde é descartada (ELONEIDA et al., 2012; PAULO; VEIGA; LENZEN, 2018).

A etapa de prensagem da mandioca, gera a maior quantidade deste resíduo liquido. Suman et al., (2011), afirma que para cada tonelada de raízes processadas nas farinheiras, são gerados 300 litros de manipueira. Quando despejada em locais inadequados como rios, pode causar a incapacidade de autodepuração de recuperação natural, pois contém elevada concentração de matéria orgânica, principalmente, amido, glicose, outros açúcares, proteínas, linamarina e derivados cianogênicos, sais minerais e substâncias orgânicas tóxicas, como o cianeto decorrente da presença do ácido cianídrico (CARDOSO et al., 2009; CAMPOS et al., 2017).

As alternativas para reutilização da manipueira são inúmeras, Dentre as alternativas podem ser usadas como alimentação animal (ALMEIDA, et al., 2009), na produção de biofertilizantes, e no controle de pragas e insetos (CARDOSO, 2005). Além de possuir provável potencial para a produção de biogás (SANTOS, 2009), etanol, entre outras aplicações (SUMAN et al., 2011).

# 2.6. Procedimento tecnológico para obtenção do bioetanol proveniente de matériaprima amilácea

Conforme Silva (2009), O amido é fonte de carbono em muitos processos fermentativos, inclusive na produção de etanol para fins industriais. Porém, este não é assimilado diretamente pelas leveduras, sendo necessária uma hidrolise e posterior sacarificação desta matéria-prima, para obtenção de glicose, maltose e outros açúcares assimiláveis pelo microrganismo. Estudos realizados por Campos et al., (2006), Zamora-Hernández et al., (2014), confirmaram que o o amido extraído da mandioca apresenta quantidades pequenas de matérias graxas e proteínas em relação a outros extraídos de milho, batata doce, por conseguinte, o seu hidrolisado apresenta-se com altas concentrações de carboidratos, mas necessita ser aditivado com outros materiais na preparação do inóculo como fontes de carbono e nitrogênio para torná-lo adequada à fermentação alcoólica. Outra alternativa para suprir a necessidade de vitaminas para o processo e um rendimento satisfatório na fermentação, além das hidrolises ácidas e enzimática, o acréscimo de mel residuário de usina de fabricação de cana de açúcar.

Esses processos contêm amido que são carboidratos mais complexos que podem ser quebrados em glicose pela hidrólise ácida ou ação de enzimas num processo denominado malteação ou sacarificação. Ex.: grãos amiláceos (milho, sorgo, cevada, trigo) raízes e tubérculos (batata, batata-doce, mandioca) (SOUZA, 2012)

Segundo Camacho (2013) O processo de fermentação alcoólica caracteriza-se como uma via catabólica, na qual há a degradação de moléculas de açúcares (glicose ou frutose), no interior da célula de microrganismos (leveduras ou bactérias), até a formação de etanol e CO<sub>2</sub>, havendo liberação de energia química e térmica (SOUSA, 2012).

A rota tecnológica é a via fermentativa que é o método mais utilizado na obtenção do etanol de primeira geração a partir de fonte amilácea. Desta forma no Brasil e em outros países. O procedimento é constituído das etapas evidenciadas na Figura 8 (MARTINEZ, 2016).

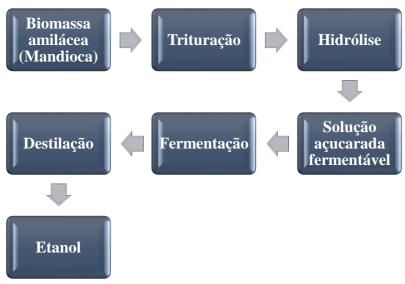


Figura 8 - Rotas tecnológicas para produção de etanol de fonte amilácea. Fonte: Adaptado de Martinez, 2016.

As fontes amiláceas são alternativas viáveis a obtenção do etanol combustível, contudo, faz necessário que a matéria prima passe pelo processo de hidrolise prévia, para a conversão do amido em açúcares fermentáveis. O processo de hidrólise pode ocorrer em duas rotas: enzimática e ácida (SUMAN et al., 2011

#### 2.6.1. Hidrólise enzimática

Consiste na introdução da enzima amilase para a quebra do amido em açúcares menores (sacarose), uma vez que as leveduras alcoólicas não possuem a capacidade de fermentar diretamente o amido, transformando os biopolímeros em moléculas menores como dextrina, maltose e glicose (FEDERAL et al., 2011). Para a realização deste processo é necessário a adição de catalisadores (enzimas) e controle de temperatura. Podendo ser adicionado enzimas complementares ao processo, para melhorar a sua eficiência. Estudos sugerem pectinases para auxiliar na liquefação da pasta, a qual favorece o processo de hidrólise do amido (aumento de 63,42% para 88,73% do amido hidrolisado) (CEREDA, 2001a).

#### 2.6.2. Hidrólise ácida

faz-se necessária a hidrólise, devido o amido não ser fermentado pela levedura alcoólica. A hidrolise dos biopolímeros constituinte nos grânulos de amido quebra as ligações glicosídicas, gerando cadeias mais curtas de dextrina, maltose e glicose (DIAS et al., 2019). No

procedimento de hidrolise, é necessário uso de água destilada e também catalisadores químicos ou enzimáticos capazes de quebrar as ligações glicosídicas, além da temperatura na faixa de 29°C a 35°C. Segundo Oliveira (2008) para a hidrólise/sacarificação do material amiláceo podem ser utilizados três processos: ácido, ácido-enzimático e enzimático. O processo mais simples de hidrólise do amido é o ácido, onde uma pasta de amido, com concentração em torno de 50%, recebe ácido, geralmente HCl concentrado, na proporção de 0,1 a 0,2% sobre o peso seco de amido.

#### 2.7. Estado da arte do processo hidrolítico

Diversas culturas amiláceas estão sendo cultivadas e posteriormente sendo utilizada para a produção de biocombustíveis, uma alternativa ao uso dos combustíveis fósseis. Existe uma variedade de combustíveis que são produzidos a partir da biomassa, tais como etanol, biodiesel, hidrogênio, metano, metanol.

Segundo a Embrapa (2009) para a fabricação de etanol de mandioca, é necessária uma etapa importante de conversão do amido presente nas raízes, em açúcares (glicose, maltose, frutose, maltose), e então promover produção do álcool através da fermentação.

O pré-tratamento é visto como uma das etapas do processo mais onerosas na conversão da biomassa, em açúcares fermentescíveis e por isso, esta etapa apresenta um grande potencial para melhorar a eficiência e baixar o custo no processo de pesquisa e desenvolvimento. Martínez (2014) demonstra que a necessidade de sacarificar os amiláceos decorre do fato de que os agentes de fermentação não possuem enzimas amilolíticas para a transformação do amido em açucares fermentescíveis, desse modo, é necessário a sacarificação biológica, na qual se faz por ação enzimática ou pela ação de microrganismos de alguns fungos, é necessária a realização de por via química ou biológica.

Sacarificação é o processo de transformação do amido ou fécula infermentescível em açúcares fermentescíveis. Realiza-se por via química ou biológica. A sacarificação biológica se faz por ação enzimática do malte ou pela ação de microorganismos de certos fungos (SURMELY et al. 2003).

O etanol a partir de culturas amiláceas, vem sendo objeto de pesquisas e aperfeiçoamento do processo de conversão dos materiais por menos tempo e por custo reduzido. A composição, fonte e características da mandioca e seus resíduos, e sua bioconversão em

produtos de valor agregado, biocombustíveis (etanol e butanol), biogás, biossurfactante, ácidos orgânicos e outros bioquímicos, entre outros (MORAIS; ZAIAT; BONOMI, 2015). Vale ressaltar que as perspectivas futuras com relação ao desenvolvimento de processos de bioconversão mais eficazes e eficientes em converter os resíduos de mandioca através das rotas de conversão em produtos de maior valor agregado como o bioetanol. Desta forma reduzindo os resíduos produzidos que seriam descartados no meio ambiente.

Segundo Jansson et al (2009), dois fatores desmontam o uso da mandioca para fabricação de etanol: alto consumo energético devido a hidrólise e baixa produtividade agrícola. Entretanto autores defendem que a produção de álcool a partir dessa cultura, pode ser incentivada em regiões onde as condições de solo não são adequadas à cultura da cana-deaçúcar, mas adequadas para a mandioca (KANTHACK et al., 2006; FERRAZ 2009).

#### 2.8. Fermentação alcoólica

A fermentação é um processo bioquímico provocado em um substrato, por fermento vivo ou por princípio ativo extraído deste fermento (SILVA, 2009). O mais utilizado pelo setor sucroalcooleiro no Brasil, para transformação de açúcares em álcool, é realizado através da fermentação e as leveduras do gênero *Saccharomyces cerevisiae* amplamente utilizada no processo (CARVALHO et al., 2008). Segundo Pacheco (2011) nas grandes indústrias produtoras de etanol, são usadas leveduras de panificação prensadas e secas, ou leveduras selecionadas, com tolerância a altos teores de etanol e com boa velocidade de fermentação.

Estudos realizados por Santana (2012) e Reguly (1998), afirmam que a levedura *Saccharomyces cerevisiae* possui uma tolerância a pH de 4,5 a 5,5, sendo ainda mais viável a pH entre 4,0 a 6,0. A temperatura ideal para sua fisiologia, encontra-se na faixa entre 26 °C e 35 °C, sendo estabelecida uma média de 32 °C.

Existem três fases distintas de fermentação: a primeira, inicia o processo de adaptação dos organismos ao novo ambiente, iniciando o crescimento. Nesta fase, o mosto, mesmo sem ter sido oxigenado, contém determinada quantidade de oxigênio para facilitar o início do desenvolvimento das leveduras (SILVA; JESUS; COUTO, 2000).

Para Silva et al., (2000), a segunda fase é chamada de "fermentação principal" ou "tumultuosa" em que as leveduras reproduzem-se ligeiramente e o número de organismos aumentam exponencialmente, liberando grandes quantidades de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) com

borbulhamento. Com o prosseguimento da fermentação, o fermento tende a se aglomerar (floculação) nesta fase, é detectado um aroma agradável e característico, acontece o aumento de etanol e a diminuição do Brix.

A última fase, é a estacionária; o alimento passa a ficar insuficiente e a taxa de crescimento das leveduras é reduzida. A produção de gás carbônico diminui e o fermento precipita.

Desta forma, as três fases da fermentação alcoólica, em condições normais, têm duração máxima de 36 horas (URBANO, 2009). Esse processo ocorre em escala industrial, e experimentos em escala de bancada, o processo fermentativo tem duração de pelo menos 72 horas podendo se estender até 96 horas.

#### 2.9. Destilação

Destilação, é o processo de separação de misturas homogêneas, de dois ou mais componentes que apresentam diferentes temperaturas de ebulição (FLORINDO, 2012). Em relação à maneira de conduzi-la, a destilação classifica-se em intermitente e contínua (BRINGHENTI; CABELLO; URBANO, 2007).

Após a fermentação, os meios açucarados passam a denominar-se vinhos, com uma constituição variável, de substâncias gasosas, sólidas e líquidas. Os líquidos mais importantes são a água e o etanol, em porcentagens que variam de 88 a 93% e 12 a 7%, respectivamente, nos vinhos comuns (AVANCINI, 2007). Do material impuro e heterogêneo, e separa-se o etanol por destilação, com grau de pureza e concentração variáveis. Nessa operação geram-se vapores de álcool e água, que depois de resfriados formam um líquido de concentração no componente mais volátil superior à do vinho, e isento de substâncias sólidas.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O projeto foi desenvolvido com parcerias dos Laboratórios de Bioengenharia, Laboratório de Análises e Pesquisas de Bebidas Alcoólicas (LBA) do Departamento de Engenharia Química – DEQ-UFPB, Laboratório de Materiais e Química Ambiental, do Centro de Energias Alternativas e Renováveis-UFPB e Laboratório de Processos e Operações Unitárias, localizados no Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional CTDR-UFPB.

A coleta da matéria prima foi realizada no município de Pedras de Fogo, no Estado da Paraíba, no qual foram utilizados os resíduos de duas casas de farinha (escala industrial). Realizou-se análises, desde a chegada da mandioca na forma *in natura*, até o processamento da mandioca para obter a farinha de mandioca. Fez-se a contabilização da geração de resíduos, no qual foram realizadas as pesagens dos resíduos semanalmente durante os meses de agosto, setembro e outubro de 2017 e utilizado apenas um mês para quantificação dos dados, com o objetivo de comparar os resultados, e se entre os meses estudados haveria uma produção maior de raízes.

Para o processo de caracterização da biomassa, foram coletados resíduos líquidos (manipueira) e sólidos (casca) seguindo diferentes etapas e realizando análises no decorrer do processo de pesquisa: coleta do material, preparação da amostra, caracterização físico-química, fermentação e destilação.

As metodologias utilizadas foram baseadas nas normas nacionais e internacionais, Métodos oficiais de Análise da Associação da Comunidade Analítica (AOAC), 1995 através dos métodos, 31.1.04 para cinzas, métodos, 31.1.02 para umidade, método 942.15 para acidez titulável. Métodos físico-químicos para análise de alimentos do Instituto Adolfo Lutz.

#### 3.1. Coleta do material e preparação da amostra

Foram coletadas em cada casa de farinha, 3kg de casca da mandioca, e acondicionadas em sacolas plásticas e 3L da manipueira da mandioca. A partir da manipueira e casca da mandioca coletadas, pesou-se 1g da casca, da crueira e da manipueira. Este procedimento foi realizado em triplicata, para que pudesse determinar a umidade e as bases seca e úmida. Na determinação das cinzas, pesou-se em uma balança analítica de precisão, 0,5g da casca e 1g da manipueira, procedimento realizado em triplicata. Em uma estufa com circulação de ar, foi utilizado para os ensaios de secagem, dessecador com sílica gel utilizado para estabilização da

temperatura das amostras, cápsulas de porcelana ou de metal de 8,5 cm de diâmetro, para serem colocadas as amostras para os ensaios de cinzas, pinça e espátula de metal para manuseio das cápsulas. O restante da casca e crueira, foi seco a  $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  por 48 horas. Após esse procedimento, triturou-se as amostras em moinho de facas tipo willey de 30 mesh, para obtenção de pó fino. Foi necessário 1 litro da manipueira para a medição do BRIX, pH, e a temperatura, o restante do líquido foi armazenado em freezer a -5 $^{\circ}\text{C}$ .

#### 3.2. Caracterização físico-química

A caracterização físico-química para determinação de açucares redutores, acidez titulável e Sólidos solúveis suspensos (SSS) foram executadas a metodologia descrita pelo Instituto Adolf Lutz.

#### 3.2.1. Teor de umidade da casca da Mandioca

Para quantificação do percentual de umidade, foi utilizado o método de secagem em estufa comum (AOAC, 2000). Lavou-se com água destilada 6 placas petri e 6 cápsulas de porcelanas. Em seguida, secas por 30 minutos a 105°C. Após esta etapa, colocou-se no dessecador por 20 minutos para resfriar, depois retiradas e pesadas em uma balança analítica de alta precisão modelo M124Ai p BEL MARK MW - Resolução 0,001g. Em seguida, 1g da casca e de manipueira foram pesadas, nas porcelanas, ambas em triplicata. Previamente secas e taradas, anotando-se o peso das cápsulas e da amostra, logo em seguida as cápsulas foram levadas para a estufa a 105° C. Após 24 horas, as cápsulas foram retiradas da estufa e colocadas em dessecador durante 20 minutos para esfriar, em seguida pesadas e anotou-se o peso final para efetuar-se os cálculos através da Equação 1. A análise foi realizada em triplicata.

Umidade %=
$$100 \times \left(\frac{\text{Peso inicial-Peso final}}{\text{Peso inicial}}\right)$$
 Equação (1)

Fonte: AOAC, 1995

#### 3.2.2. Determinação de cinzas

Para o ensaio de cinzas, utilizou-se o mesmo método de lavagem para as 6 capsulas de porcelana, em seguida calcinadas a 900°C por 20 minutos, depois foram retiradas e deixadas no dessecador por 1 hora para resfriar, e o peso de cada capsula foi medido. Para a manipueira e crueira, pesou-se 1g de cada amostra em triplicata, e colocou-se na mufla a 550°C por 4 horas. O forno foi aberto duas vezes para liberar a entrada de ar neste período. Logo após, os cadinhos

36

foram retirados da mufla e colocados diretamente no dessecador para que atingissem a

temperatura ambiente, novamente pesados anotando-se as leituras finais para efetivação do

percentual de cinzas na amostra, A análise foi realizada em triplicata

O cálculo das cinzas foi baseado na Equação 2 através do método 31.1.04 da AOAC,

1995 e Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz, 2008:

Cinzas  $\% = \left(\frac{100 \times N}{P}\right)$ Equação (2)

Em que:

 $N - n^{\circ}$  de g de cinzas

P – nº de g da amostra

Fonte: Instituto Adolfo Lutz, 2008; AOAC, 1995

3.2.3. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Carvão Ativado

(LCA) do Centro de Tecnologia da UFPB utilizando o equipamento Shimadzu, TGA-50.

A massa das amostras foi de aproximadamente 10 mg e o programa de temperatura

controlado foi desde a temperatura ambiente até 900 °C e taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

A análise termogravimétrica foi feita em uma atmosfera inerte de N<sub>2</sub> (pureza mínima 99,997%)

3.2.4. Poder calorífico

O poder calorífico pode ser conceituado como a quantidade de energia liberada sobre a

forma de calor, durante a combustão completa para uma dada massa de combustível (medida

em kJ.kg<sup>-1</sup>). Na conversão da biomassa considera-se o poder calorífico superior (PCS) como

parâmetro para cálculos, tendo em vista o pré-tratamento realizado antes das análises, em geral

quanto mais elevado o PCS melhor a biomassa (NASCIMENTO, 2012).

O poder calórico superior foi determinado utilizando o método da bomba calorimétrica,

a qual determina a quantidade de calor liberada pela combustão da biomassa com oxigênio.

IKA C200 foi a bomba calorimétrica utilizada.

## 3.2.5. Determinação de acidez total titulável

Os métodos de determinação da acidez avaliam a acidez titulável ou fornecem a concentração de íons de hidrogênio livres, por meio do pH. Os métodos que avaliam a acidez titulável resumem-se em titular com soluções alcalinas padrão, a acidez do produto ou de soluções aquosas ou alcoólicas do produto e, neste caso, a solução do hidróxido de sódio 0,1M foi utilizada. Esta concentração, pode ser expressa em mL de solução molar por cento ou em gramas do componente ácido principal.

O procedimento consiste na pesagem de 5 g ou pipetar 5 mL da amostra para erlenmeyer ou bequer. Completar até 50 mL com água destilada, . Adicionou-se de 2 a 4 gotas da solução fenolftaleína e titulou-se com solução de hidróxido de sódio 0,1 N ou 0,01 M.

O cálculo da titulação é baseado na Equação 3:

$$AT(mEq/mL) = \frac{100*n*N_{NaOH}}{v}$$
 Equação (3)

Em que:

n = volume da solução de NaOH gasto na titulação (mL)

N = Normalidade da solução de NaOH

v = Volume da amostra (mL)

### 3.2.6. Determinação de sólidos solúveis totais (SSS)

Para o ensaio do Brix foi necessário o descongelamento e homogeneização da amostra. Em seguida, o aparelho foi inicialmente higienizado com água destilada e colocada uma gota da amostra, em temperatura de 25°C (temperatura ambiente). O aparelho para nessa medição foi o RHB-32ATC portátil scanner de mão refratômetro açúcar medidor que possui uma Faixa de medição: 0-32% °Brix, Divisão mínima: °Brix 0,2% e uma faixa de Compensação automática de Temperatura entre 10°C - 30°C.

# 3.2.7. Potencial Hidrogeniônico - pH

O pH foi medido em um pHmetro de bancada modelo AC-100 com faixa de medição entre 2 a 16, 1 eletrodo de pH com sensor de temperatura integrado, 1 adaptador AC/DC – 100~240Vac / 6Vdc-1A com consumo de 5W. Foi necessário 50 mL da amostra descongelada e bem homogeneizada, para que os componentes da amostra se misturem. A amostra foi

colocada em Becker de 250 mL sob temperatura ambiente. A partir da estabilização do pHmetro, fez-se a leitura do pH.

## 3.3. Pré-tramento – Hidrólise Ácida

A hidrolise modifica quimicamente e fisicamente o amido, proporcionando diferentes propriedade do mesmo, sendo vantajosa no quesito rapidez e custo. Para realização do processo de hidrólise foi realizado o seguinte procedimento: Em um Erlenmeyer de 1 litro, foi adicionado 40 g de casca de mandioca em 400mL da amostra, adicionou-se 43,52 mL de ácido sulfúrico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> , 2 mol L <sup>-1</sup> , o recipiente foi tampados com rolhas de algodão e papel alumínio, a amostra foi encaminhada a autoclave vertical 50L previamente aquecida, a temperatura de 100 °C por 20 minutos, após o resfriamento até a temperatura ambiente, foi realizada a neutralização e correção do pH para 4.7 com solução de hidróxido de sódio NaOH.

## 3.4. Fermentação

Foram realizadas cinco fermentações, sendo duas com a amostra *in-natura*, com inóculo e sem inóculo, duas hidrolisadas com inóculo e sem inoculo e uma fermentação com adição de melaço industrial.

Os ensaios de fermentação foram realizados em um Enrlemeyer de 500 mL com 300 mL do meio de cultura no mosto, a levedura *Saccharomyces cerevisiae* (fermento biológico comercial fresco, marca *Levapan*) onde adicionou-se 15 gL<sup>-1</sup> do fermento, tapados com rolhas de algodão, mantidos numa incubadora do tipo SHAKER SL 221 por 72 horas a 30°C e 200 rpm.

Para as fermentações com inóculo, foi utlizado 10% do meio cultivo ou seja, 30 mL do em um Enrlemeyer de 100 mL e adicionou-se 15 gL<sup>-1</sup> do fermento no meio de cultivo, agitou-se, logo após tampados com rolhas de algodão, mantidos numa incubadora do tipo SHAKER SL 221 por 24 horas em temperatura ambiente. Para os meios de cultivo hidrolisado foi mantido foi mantido uma concentração de açucares entre 14 a 16%, para os cultivos *in-natura* foi utilizado o SSS do momento.

## 3.4.1. Determinação dos açucares redutores

Para a determinação dos açúcares redutores utilizou-se uma modificação do método do

DNS, originalmente proposto por Miller (1959).

a) Transferiu-se 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 mL da solução mãe para tubos de ensaio, completou-se para o volume para 10 mL com água destilada, homogeneizou-se, b) foi transferido 0,5 mL para tubos com 0,5 mL de DNS (em duplicata), c) homogeneizou-se, d) foi realizado o aquecimento dos tubos a 100°C por cinco minutos, e) realizou-se o esfriamento com agua gelada até temperatura ambiente, f) adicionou-se 4 mL de água destilada e homogeneizou, g) Foi realizada a leitura a 540 nm. O branco para zerar o equipamento e feito com 0,5 mL de água destilada e 0,5 mL de DNS.

Quando a amostra tem sacarose é necessário fazer a inversão da sacarose: misturar 1 mL da amostra com 1 mL de solução de ácido clorídrico 2N (16,8 mL ác. Concentrado/100 mL), colocar o tubo em banho com água fervente por cinco minutos, resfriar em banho de água gelada. Depois de frio adicionar 2 mL de hidróxido de sódio 2 N. Homogeneizar bem e seguir procedimento a partir do item (b) da curva padrão. Neste caso lembrar de multiplicar por 4 (diluição) para obter o valor de ART (mg/mL).

## 3.4.2. Cinética do processo fermentativo

Após o ajuste do meio de cultivo para as condições ideais de fermentação e a inoculação do agente fermentativo, foi iniciado o processo fermentativo a fermentação alcoólica, para a obtenção do fermentado de manipueira, as etapas das análises de fermentação foram realizadas a tempo zero, e controladas as variáveis (pH, SSS, temperatura) responsáveis pelo bom desempenho do processo, determinando a influência e quantificando os periodicamente a cada duas horas até o final do experimento. No decorrer de cada cinética foram coletadas alíquotas em torno de 4 mL que foram armazenadas no freezer a uma temperatura de -15 °C, para depois serem analisadas quanto ao teor de biomassa e açucares.

#### 3.5. Teor Alcoólico do Vinho.

Realizado em um ebuliômetria utilizando-se de um ebuliômentro de bancada, o teor alcoólico do fermentado foi em °GL (% vol.). Utilizou-se a metodologia recomenda por Silva (2018), desta forma, após calibrado, foi adicionado 50mL da amostra e a temperatura de ebulição mostrada no termômetro, foi anotada e plotada na régua de determinação de concentração alcoólica.

## 3.6. Concentração de biomassa (g L-1)

Zabel (2016) adotou o método de massa seca, a partir da concentração celular da biomassa que consiste em separar as células do meio, secá-las e pesá-las, em tubos de eppendorff, com a capacidade de 2 mL cada, foram preenchidos com o fermentado de manipueira e em seguida foram colocados no centrifugador por cerca de 5 min, com uma rotação média de 10.000 rpm, retirado o sobrenadante e novamente colocado na estufa a 105°C por 24 h, sendo que as alíquotas retiradas foram do último dia de fermentação.

## 3.7. Rendimento da fermentação

O rendimento da fermentação alcoólica foi determinado através da Equação 4, sendo considerado o valor do etanol produzido em gramas e dos açúcares redutores (ARs) consumidos, em gramas (SILVA, 2008).

Rendimento %= 
$$\frac{\text{Etanol (g)}}{\text{ARs (g)*0,511 (g.g)}}$$
\*100 Equação 4

Em que:

ARs= Açúcares redutores consumidos

0,511: Valor do fator de correção (REGULY, 1998).

## 3.8. Produtividade das fermentações

A produtividade das fermentações foi calculada utilizando-se os valores de etanol produzido em (g/mL) e o tempo total de fermentação (h), segundo a equação.

Produtividade= 
$$\frac{\text{Etanol g/L}}{\text{Tempo (h)}}$$
 Equação 5

Expressa a velocidade com que o etanol é produzido, relacionando sua concentração no vinho pela unidade de tempo.

## 3.9. Destilação

A destilação foi realizada no Laboratório de Análises e Pesquisas de Bebidas Alcoólicas – LBA, do Departamento de Engenharia Química na Universidade Federal da Paraíba. A destilação foi realizada em um micro destilador Solab, modelo SL – 77, composto por caldeiras, coluna e condensadores na parte superior, um copo com volume pré-determinado no qual o

sistema é para 50 mL alimentado e , através do aquecimento da água da caldeira , os vapores ascendentes da amostra contida no ebulidor são arrastadas através da coluna e condensador em contracorrente do refluxo, na troca de calor do condensados com os vapores hidroalcoólicos advindos da coluna.

# 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 4.1. Quantificação dos resíduos

A Erro! Fonte de referência não encontrada. Figura 9 representa a produção de resíduos gerados nas casas de farinha, no qual foi pesado uma tonelada de raízes, após o descascamento foi pesado os resíduos da casca no qual houve uma proporção diferenciadas nas indústrias A e B, devido ao processo utilizado no descascamento. Observou-se que a indústria A retira apenas a casca e deixa a entrecasca, enquanto a indústria B, faz a retirada da entrecasca para a não geração de crueira, o que possibilitou uma maior quantidade de geração de resíduos.

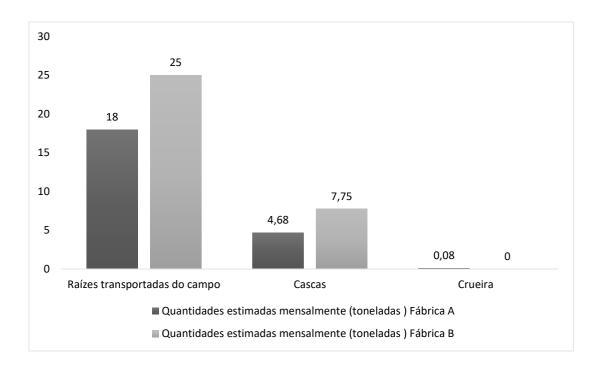


Figura 9 - Resíduos sólidos gerados mensalmente da produção da mandioca

Os resíduos gerados nas duas empresas foram pesados e foram quantificados, a empresa A a cada tonelada de raiz, gera 200 kg de cascas e na empresa B, geras 310 kg de resíduos. Em relação a crueira a empresa B, não gera nenhum resíduo devido o tratamento dado no descascamento e a empresa A produz 80 kg de crueira em uma tonelada. O volume de resíduos gerados de manipueira da empresa A, para cada tonelada foi quantificado 262L de manipueira, enquanto a empresa B gera 248L por tonelada. Os resultados encontrados corroboram com os estudos encontrados por Narciso et al., (2014) que encontrou um volume de 279,1 litros/toneladas.

A Tabela 1 apresenta a quantidade estimada mensal de resíduos liquido (manipueira) da mandioca.

Tabela 1 - Resíduos líquidos gerados no beneficiamento da mandioca.

Tipos de resíduos	Quantidades estimadas mensalmente (toneladas)		
	Fábrica A	Fábrica B	
Raízes transportadas do campo	18 toneladas	25 toneladas	
Manipueira	4.716 litros	6.200 litros	

A Tabela 1 demostra que o processo de industrialização da mandioca gera resíduos líquidos e sólidos, quando não tratados geram impactos ambientais. Os tratamentos dados pelas empresas estudadas são totalmente rudimentar, insipiente, causando danos ao ambiente. As empresas vendem os resíduos sólidos para agricultores da região e os resíduos líquidos são armazenados em fossas sépticas e posteriormente são coletados por carros-pipas e descartados no ambiente. Segundo Pinto (2013) A manipueira é o resíduo mais poluidor, pois quando colocada sem tratamento em leitos de rios e lençóis freáticos pode causar sérios danos ambientais. A matéria orgânica possui um processo de desenvolvimento de micro-organismos anaeróbicos facultativos que absorvem o oxigênio livre da água e potencializam a destruição da vida aeróbica do rio, isto ocorre pelo fato da manipueira ser dezenas de vezes mais poluidor que o esgoto doméstico (NINGAM; SHING, 2011).

O reaproveitamento da manipueira possui possibilidades de transformação do agente poluído em produtos rentáveis como biogás, biofertilizante, bioetanol, tratamento de pragas e doenças de plantas, dentre várias outras utilidades. O bom gerenciamento dos resíduos podem transformar em lucros e não poluir o meio ambiente. (SEBRAE, 2013)

## 4.2. Caracterização Físico-Química

#### 4.2.1. Teor de umidade

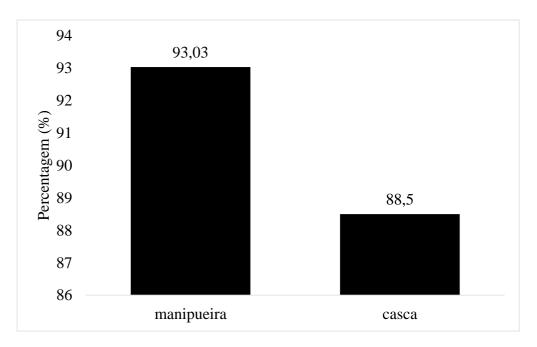


Figura 10 - Teor de umidade encontrado na manipueira e na casca

A manipueira é o resíduo da etapa de prensagem das raízes, a casca de mandioca é o resíduo obtido durante o início da fabricação da farinha de mandioca, sendo constituído de casca, entrecasca e pontas de mandioca, ambos *in-natura* apresentam altos teores de umidade. A Figura 10 observa-se que os teores de umidade encontrados na manipueira foi de 93,03% e 88,5 para as cascas de mandioca. Estudos de umidade realizados por Chisté; Cohen e Oliveira (2007) mostrou a umidade em 10 amostras coletadas de manipueira após a cocção (tucupí) na cidade de Belém, Estado do Pará. Os resultados variaram entre 94,64% a 97,46%, e estes valores se aproximam aos resultados que foram encontrados neste ensaio. Para a casca de mandioca o valor encontrado foi de 88,5%. As análises dos resíduos apresentaram resultados que corroboram com os valores dos estudos de Cranshak et al., (2011), onde os resíduos de amiláceos possuem grande capacidade de retenção de água, frequentemente o teor de umidade será acima de 80%, isto acontece para a matéria in- natura. Nas pesquisas de Pelaez et al., (2011) As amostras de cascas de mandioca *in natura* apresentaram 73,9% de umidade, valores próximos aos encontrados por Santos (2009) para umidade de 72,3%,. No entanto, segundo Martínez(2014) podem ocorrer variações nas características físicas e químicas devido a vários fatores, tais como climáticos, nível tecnológico da indústria, qualidade de mão de, a genética da mandioca podendo varia de 70% a 95%.

Após o tratamento de secagem em estufa, trituramento e peneiramento esses valores

diminuem para 13% para as cascas e podem ser utilizados para produção de biocombustíveis como etanol de segunda geração e produção de briquetes.

## 4.2.2. Determinação de Cinzas

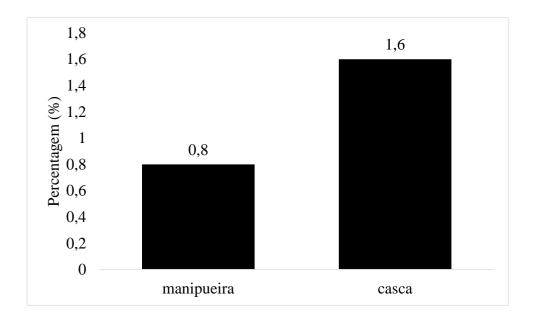


Figura 11 – Resultados encontrados na determinação de cinzas da manipueira e da casca

Nos estudos de Pereira e Béleia (2011) foram encontradas os valores cinzas de 0,8% para as raízes com idade de 7 aos 19 meses, valor semelhante ao encontrado neste estudo na manipueira que conforme Figura 11 foi de 0,8%, não foi encontrado na literatura outro valor de cinzas da manipueira para comparação com estes resultados. Entretanto para a casca da mandioca foi encontrado as cinzas no valor 1,6% para casca da mandioca, estão abaixo do encontrado nos estudos de Feiman (2004) ao realizar o estudo com as raízes com idade de 7 e 19 meses os teores de cinzas encontrados foram de 1,9 % e 2,3% respectivamente, neste mesmo estudo foram analisadas raízes com idade de 12 a 15 meses e foram encontrados os valores de 2,4% e 2,3% respectivamente na região de Piracicaba-SP.

## 4.2.3. Análise termogravimétrica

A Figura 12 ilustra o processo de combustão em atmosfera de N<sub>2</sub>, apresenta os pontos de evaporação da água a 120 °C e o início da vaporização das partes voláteis a 230 °C com a taxa máxima de 300 °C, posteriormente o segundo pico menor, a 350 °C. Segundo Garcia-Pèrez

et al. (2001) as temperaturas podem estar correlacionadas com a máxima degradação de hemicelulose (300°C) e celulose (350°C). A 380 a perda de massa torna-se praticamente constante até sua finalização.

O perfil da curva TG, representado pela linha preta, evidencia a perda de massa da amostra (casca da mandioca) ao longo do aumento da temperatura dado por meio de atmosfera controlada. A curva DTG, representada pelos picos de temperatura, evidencia as perdas de massa ao longo de todo o experimento e é ilustrada na cor azul.

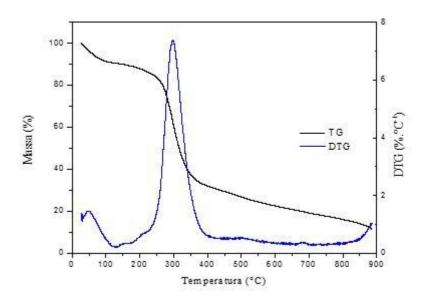


Figura 12 - DTG da casca da mandioca em atmosferas de N<sub>2</sub>

#### 4.2.4. Poder calorifico

Segundo Veiga (2012) A primeira impressão do futuro comportamento do combustível é dada através das análises imediata, elementar e poder calorífico. É no poder calorifico que se indica a capacidade potencial de material quando submetido a queima, sendo importante nos processos de tratamento térmico dos resíduos (SOARES, 2011).

O poder calorifico da casca da mandioca apresentou o valor de 16,21 MJ/kg. O que não apresentou discrepância com os resultados realizados por Veiga (2012) de acordo com a 2 onde foram realizados o poder calorifico dos outros resíduos advindos da árvore de mandioca

Tabela 2 - Poder calorifico de partes da planta de mandioca

Parte da planta	PCS (MJ kg-1)
Cepa	18,95
Rama fina	16,30
Rama grossa	16,38

Fonte: Veiga (2012)

Segundo Jasson (2009) das propriedades exibidas nas Tabela 3 se pode distinguir que, em comparação ao carvão, a biomassa possui um menor conteúdo de carbono e maior de oxigênio, razão pela qual o poder calorífico da biomassa é menor, a concentração de elementos nocivos para a saúde e o ambiente, como o enxofre, é menor em comparação ao combustível fóssil, também a biomassa tem alto teor de cloro e potássio, elementos prejudiciais para os processos de combustão.

Tabela 3 - Poder calorifico de biomassa seletas

Biomassa	PCS (MJ/Kg)	Referência
Bagaço de cana	17,72	Vassilev et al., (2011)
Palha de cana de açúcar	17,10	Bizzo et al., (2014)
Sabugo do milho	18,35	Hupa, 2012
Resíduos Madeireiro	19,40	Vassilev et al., (2011)
Agave	16,22	2018
Casca de Banana	17,00	2018
Carvão vegetal	25,00	Bizzo et al., (2014)
-		

#### 4.2.5. Acidez total titulável

A acidez total titulável realizada da manipueira foi em triplicata com a média dos resultados de 2,85 Meq NaOH/100mL, o valor se difere do encontrado por Chisté e Cohen (2011) ao coletar a manipueira recém-extraída da prensa que foi de 1,9 Meq NaOH/100mL. Os valores de acidez podem mudar no decorrer do processo. Isso se dá devido a fermentação rápida dos resíduos naturais úmidos

## 4.2.6. Sólidos solúveis totais -SSS

Os resultados de SSS encontrados foi de 8,8% no material *in-natura*,no decorrer do processo para início de fermentação os cultivos obtiveram os seguintes valores de SSS inicial, conforme indicados na Figura 13:

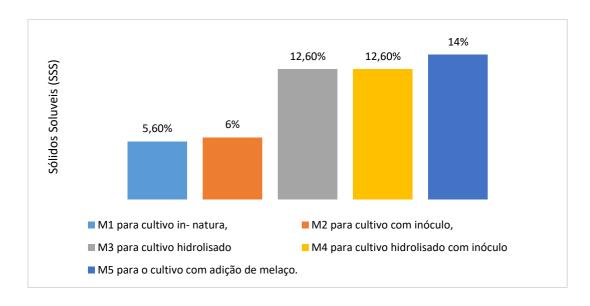


Figura 13 – SSS inicial dos experimentos

## 4.2.7. Potencial Hidrogeniônico - pH

O resultado de pH da amostra inicial da manipueira foi de 5,69, valor dentro da estimativa, mas ao iniciar o experimento nos cultivos M1, M2 e M5 o pH ficou 4,5 e nos experimentos hidrolisados M3 e M4, o pH ficou em 0 após o acréscimo do ácido sulfúrico, foi necessário a correção com com NaOH para 4,7. É importante que o pH fique em torno de 4,5 à 5,0 afim de evitar o desenvolvimento de bactérias indesejadas, e afetar o crescimento das levedura.

#### 4.2.8. Fermentação

Após terminada a hidrolise ácida foi iniciado o processo de fermentação sendo M1, M2, M3 e M4 com SSS de 5,6%, 6%, 12,6% e 12,6% respectivamente, esses valores encontra-se abaixo do recomendado por Volpe (2016) que é o SSS 14% a 16%, ideal para o melhor desenvolvimento da levedura, as condições de temperatura foi a 30°C com o pH de 4.5 e 4.7. Entretanto o SSS não teve interferência sobre o desenvolvimento da levedura, pois de acordo

O SSS 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. Já para as amiláceas é diferenciada pois é necessário o processo de hidrólise para a determinação desses fatores e obter sucesso na fermentação.

O decaimento do SSS Figura 14, sendo a nomenclatura M1 para cultivo in- natura, M2

para cultivo com inóculo, M3 para cultivo hidrolisado, M4 para cultivo hidrolisado com inóculo e M5 para o cultivo com adição de melaço.



Figura 14 - Decaimento da concentração de substrato (Brix) em relação ao tempo para os experimentos

É perceptível uma discreta queda nos ensaios de SSS nas quatro primeiras horas, logo após esse período M4 e M5, apresentaram uma queda acentuada comprovando o tempo de adaptação sofrido pela levedura ao meio. Os ensaios M4 que o meio foi hidrolisado e M5 onde foi acrescentado o melaço para correção do SSS, houve uma desaceleração a partir de 24 horas, o M5 estabilizou a partir das 48 horas e chegou ao final com 6% SSS e M4 com 8% SSS . Os cultivos M1 e M2 tiveram a mesma proporção de decaimento de 1,6 % SSS e não tiveram nem um tratamento.

No processo de fermentação com acréscimo de melaço e possível observar o consumo de açucares até as 72 horas quando ocorreu a estabilização para 6% SSS . Segundo estudos de Souto et al., (2017) a estabilização final do SSS, ocorre devido aos fatores infermentescíveis existentes no melaço e na manipueira. Shanavas et al.,(2011) asseguram que na adição de melaço para elevação do SSS é possível encontrar açucares redutores, glicose, frutose, furfural, cianeto entre outros desconhecidos.

Para determinação dos açúcares redutores consumidos, ao final da fermentação retirouse uma amostra, para determinação dos açúcares redutores.

#### 65 60 55 50 45 Açucares g/l 40 35 30 25 20 15 10 5 0 horas 2 horas 4horas 6horas 8horas 24horas 48horas 72horas -M1 35,6 7,8 7,4 6,9 5,9 18,4 6,6 6,6 35,7 7 M2 18,5 7,6 7,5 6,4 6,5 5,7 8,1 • M3 25,9 9,9 8,9 8,2 7,2 5,4 4,9 M4 26 9,3 9,1 8 8 7,4 5,6 4,4 M5 redutores 59,2 60,1 46,8 36,2 16,9 2,5 3,3 2,1 44,3 21,3 29,2 27,2 17,1 1,1 1,6 1,2

# 4.2.9. Açúcares Redutores (AR) e Açucares Redutores Totais (ART)

Figura 15 - Consumo dos açucares no processo de fermentação

Comparando os resultados encontrado nos experimentos de Maróstica (2006); Nitschke (2004) e Cassoni (2008) na Tabela 4, onde os açucares redutores foram de 18,25, 19,38 e 21,43 g.L<sup>-1</sup>, valores abaixo dos encontrados neste estudo demostrado na Figura 15 com valores acima de 20 g.L<sup>-1</sup> Percebe-se que alguns valores com diferenças consideráveis alguns valores com diferenças consideráveis. Isso se dá por diversos fatores como diferentes variedades, processo, tipos de solo, clima, onde estão localizadas as espécies.

A manipueira possui um resíduo tóxico devido a de glicosídeos com potenciais hidrolisáveis a cianeto, como a limarina e lataustralina. Esses compostos são hidrolisáveis na presença de ácidos ou enzima, que gera radicais livres de cianeto e posteriormente, de ácido cianídrico podendo gerar inibidores não fermentescíveis e outros álcoois (MOSHI et al., 2015) Tabela 4 - Caracterização físico- química da manipueira.

Componentes	Nitschk	Maróstic	Cassoni	Amorim	Lawal et
	ee 2004	a	2008	2015	al
		2006			2018
Sólidos Soluveis Totais			6,00	7,00	_
SSS					
рН	5,8	5,3	6,56	6,00	3,81
Umidade (%)	91,8	93,7	92,89	93,48	92,8

Proteínas (%)					
Açúcares redutores (g.L <sup>-1</sup> )	18,25	19,38	21,43	-	-
Açúcares totais (g.L <sup>-1</sup> )	41,45	39,50	43,38	-	-
Cinzas (%)					
Acidez titulavel					
Fosforo (mg.L <sup>-1</sup> )	244,5	368,8	260,00	79,00	60,0
Potassio (mg.L <sup>-1</sup> )	3472,6	3641,0	1500,0	5930	89
			0		
Magnesio (mg.L <sup>-1</sup> )	519,00	438,1	260,00	81	38,24
Ferro (mg.L <sup>-1</sup> )	7,8	2,72	3,00	49	35
Cobre (mg.L <sup>-1</sup> )	1	1,1	3,00	3	2,6
Zinco (mg.L <sup>-1</sup> )	2,8	3,01	2,00	8	-
Manganês (mg.L <sup>-1</sup> )	519,00	438,10	260,00	19	-
Enxofre (mg.L <sup>-1</sup> )	154	61,35	40,00	-	89,28
Calcio (mg.L <sup>-1</sup> )	292,53	236,0	110,00	5,7	47,80
Nitrogênio (mg.L <sup>-1</sup> )	2080,0	1720,00	700,00	8930	0,168
	0				

A Tabela 4 evidencia que dentre os comparativos com pH encontrado, o que se difere dos demais, está presente nos estudos de Lawal et al (2018) com um pH de 3, 81 e nos estudo de Nitschke (2004), Maróstica (2006), Cassoni (2008) e Amorim (2015), variaram em uma faixa de 5,3 a 6,56.

No estudo de Valeriano (2013) mostra-se que os valores de amido encontrados na raiz de mandioca é em torno de 59,5% e na pesquisa realizada por Suman (2011); Cereda (2001a) o valor de amido encontrado foi de 76,6%. Ambos estudos complementaram que na etapa de prensagem da mandioca os resíduos liquidos (manipueira) carregam em torno 7 a 15% do amido, além de outras substancias.

### 4.3. Cinética do Processo fermentativo

O crescimento celular foi verificado as 0, 2, 4, 6, 8, depois 24 horas, 48 horas e 72 horas, para todos os ensaios de fermentação, mostrando o perfil cinético de cada ensaio possibilitando um melhor entendimento do processo.

O E1 mostra o crescimento da levedura do ponto zero até as duas horas teve produção significativa, tendo uma estagnação do segundo ao quarto ponto, a partir do quinto ponto houve um crescimento exponencial, o que mostra a adaptabilidade da levedura ao meio de cultivo.

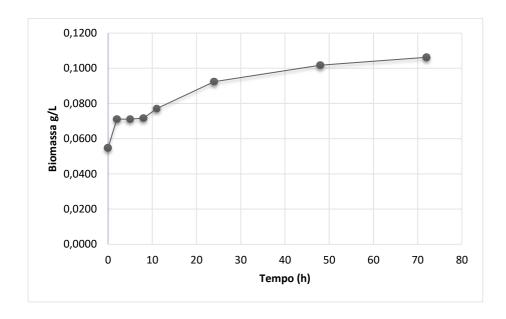


Figura 16 - E1- Ensaio 1: Comportamento do crescimento da biomassa em relação ao tempo, cultivo *in-natura* 

O E2 mostra o crescimento da levedura do ponto zero até as duas horas teve produção significativa, após esse momento uma oscilação até a decima segunda hora, sem estagnação e com crescimento exponencial até as 72 horas.

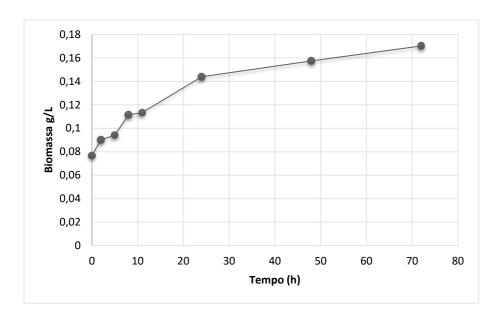


Figura 17 - E 2- Ensaio 2: Comportamento do crescimento da biomassa em relação ao tempo, cultivo com inóculo.

No E 3 o comportamento da biomassa se mostra similar aos ensaios anteriores, tendo uma parada no crescimento do terceiro ao quinto ponto e posteriormente segue a normalidade do crescimento até as 72 horas. Tendo similaridade com ensaio da manipueira *in-natura* com

inóculo

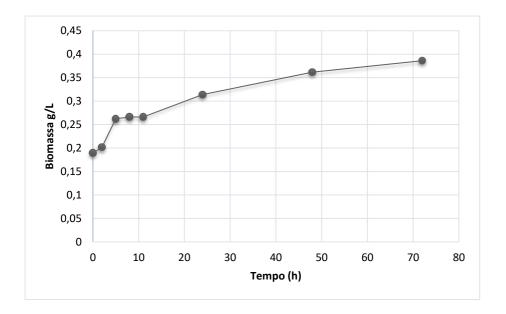


Figura 18 - E 3- Ensaio 3: Comportamento do crescimento da biomassa em relação ao tempo, cultivo hidrolisado sem inóculo

No ensaio E 4 percebe-se um crescimento lento e exponencial até as 24 horas, após esse período, teve uma desaceleração na produção até chegar a uma constante evidenciando o fim do processo fermentativo.

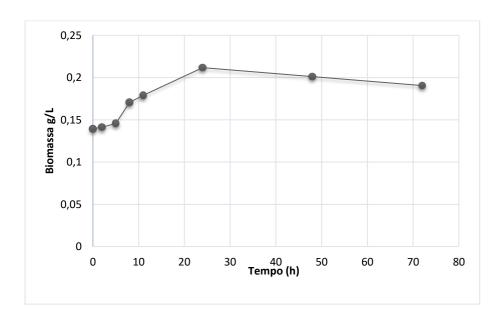


Figura 19 - E 4- Ensaio 4: Comportamento do crescimento da biomassa em relação ao tempo, cultivo hidrolisado com inóculo.

O comportamento da levedura no E5 como mostra na Figura 19 nas primeiras oito horas

não teve produção significativa de fermentação, já a partir das 12 horas ouve um crescimento exponencial até as 48 horas e, após esse período, teve uma desaceleração na produção até chegar a uma constante evidenciando o fim do processo fermentativo com 72 horas.

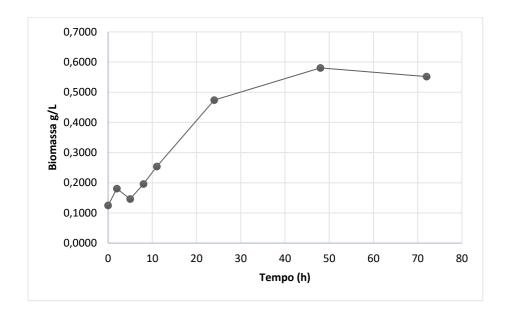


Figura 20 - E 5 - Ensaio 5: Comportamento do crescimento da biomassa em relação ao tempo, cultivo com adição de melaço

Observa-se em todos as figuras acima o crescimento da levedura em todos os ensaios, apenas os ensaios E4 e E5 não completaram o tempo de crescimento até as 72 horas, sendo este o ponto de máxima biomassa produzida. A levedura em todos os processos se comportaram em fase crescente nas primeiras 12 horas do cultivo. Caracterizando a fase *lag* do microrganismo, atingindo seu ponto máximo E4 em 24 horas e E5 em 48 horas.

Na Tabela 5, estão os dados referentes aos ensaios de fermentação, quanto ao teor alcoólico e massa, volume do vinho, e aos açúcares redutores consumidos ao final da fermentação.

Tabela 5 - Parâmetros determinados ao final do processo fermentativo

Experimento	Teor alcoólico (°GL)	Volume de etanol (mL)	Massa etanol (g/ml)	Açucares redutores g/L
M1	1	0,5	0,42	5,9
<b>M2</b>	2,2	1,1	0,92	5,7
M3	2	1	1,08	4,9
<b>M4</b>	2,5	1,25	1,05	4,4
M5	5,9	2,95	2,48	2,1

Considerando 1mL de etanol corresponde a 0,789 g de etanol

Tabela 6 - Produtividade do álcool, rendimento da mandioca no Brasil

Cultura	Rendimento da lavoura (t/há/ano)	da indústria	Produtividade de álcool L/há/ano	Rendimento resíduos Produtividade L/ha/ano
Mandioca	10	180	1800	2620
Cana-de-açucar	60	85	4800	_

Fonte: CONAB, 2018; CEPEA/ESALQ/USP, 2018, adaptada

O processo produtividade da fermentação é determinado pela quantidade de açúcar fermentado, na unidade de tempo, por uma dada massa de leveduras. Uma grande velocidade de fermentação é importante porque independentemente da busca por um microrganismo que aumente o rendimento ou a eficiência de transformação de açúcar em álcool (BIZZO et al., 2014).

Tabela 7 - produtividade e rendimento da fermentação

Experimento	Teor alcoólico (°GL)	Volume de etanol (mL)	Produtividade da fermentação g/L	Rendimento da fermentação g/L
M1	1	0,5	6,94	17,47
M2	2,2	1,1	15,2	35,88
M3	2	1	13,8	15,53
M4	2,5	1,25	17,36	19,41
M5	5,9	2,95	40,97	41.24

Fonte: CONAB, 2018; CEPEA/ESALQ/USP, 2018, adaptada

De acordo com os dados da Tabela 7 - produtividade e rendimento da fermentação dos experimento, os resultados com fermentações simples, utilizando somente o fermento fresco, é possível perceber as fermentação com melhor desempenho foram as inoculadas e com acréscimo de melaço com os rendimentos dos açucares M2 15,2 g/L , M4 17,36 e M5 41,25.

O ganho em produtividade através de fermentações rápidas, também reduz o risco de infecção por microrganismos prejudiciais, aumenta a produção diária e reduz consequentemente o custo de produção.

É importante ressaltar que o rendimento de uma destilaria depende de uma série de

fatores, tais como: qualidade da matéria-prima, eficiência de lavagem, preparo para moagem, assepsia da moenda e condução do processo fermentativo e principalmente do tratamento de caldo.

Pereira et al., (2012) relatam que nos experimentos considerando o mesmo tempo de fermentação com tratamento suplementado a 25°, 30° e 35° Brix, sem suplementação e com sulfato de amônio - (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> após o 2°, 4° e 6° ciclo, a 30°C.a produtividade máxima foi de 4,93 g/L/h para o tratamento testemunha e 5,05 g/L/h A suplementação do mosto com fontes nitrogenadas pode aumentar o rendimento de etanol durante a fermentação alcoólica, visto que este elemento desempenha importantes funções na fisiologia da levedura.

O processo produtividade da fermentação é determinado pela quantidade de açúcar fermentado, na unidade de tempo, por uma dada massa de leveduras. Uma grande velocidade de fermentação é importante porque independentemente da busca por um microrganismo que aumente o rendimento ou a eficiência de transformação de açúcar em álcool (CAMILLI; CABELO, 2012).

## 4.3.1. Destilação

O vinho delevedurado foi submetido à destilação em micro destilador de bancada, para a obtenção do álcool hidratado, para o vinho final foi obtido o teor alcoólico de M1, M2, M3, M4 e M5 os valores de 1°GL, 2,2 °GL, 2 °GL, 2,5 °GL e 5,9 °GL respectivamente. Observa-se que o melhor teor alcoólico foi M5 que se acrescentou melaço. E atingiu parâmetros para uma destilação adequada, este teor alcoólico deve ficar entre 5° e 8°GL. No entanto todos os resultados foram satisfatórios, pois mesmo sem tratamento enzimático o qual a literatura se reporta, foi possível obter-se etanol.

# **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

As caracterizações dos resíduos tanto a manipueira quanto a casca da mandioca, possuem informações importantes para utilização destes como fonte de energias renováveis. Os resíduos a serem aproveitados das cascas de raízes contabilizando com a produção de toneladas de mandioca produzida no país, os resíduos gerados ficam em torno de 4.000.000 milhões de toneladas de cascas de mandioca e seus resíduos líquidos em torno de 5.240.000 milhões de litros de manipueira, resíduos consideráveis para a produção de biocombustíveis.

As cascas de mandioca, resíduo atualmente descartado nas indústrias de farinha apesar de uma umidade alta, apresentou um poder calorifico de 16,22 MJ /Kg característica aproximadas a biomassa de bagaço de cana-de-açúcar 17,72 MJ /Kg e da casca de banana com 17,00 MJ /Kg, podendo ser utilizado para aproveitamento nos fornos das casas de farinha e produção pelletes

Na fermentação alcoólica as melhores condições para produção de etanol no presente estudo foram: os meios de cultivo inoculados M2 e M4 com valores de açucares redutores 35,7 g.L<sup>-1</sup> e 26 g.L<sup>-1</sup> e para o meio de cultivo com acréscimo de melaço 57,4 g.L<sup>-1</sup>, ao final com obtenção de teor alcoólico do vinho delevedurado com o teor alcoólico de de 2.2 °GL, 2.5 °GL e 5.9 °GL respectivamente.

As análises dos resultados revelam que o comportamento das leveduras no processo de fermentação mesmo em condições especiais com suplementação simples com fermento seco houve formação de etanol no meio manipueira. As concentrações de microrganismos e etanol estão abaixo dos valores encontrados normalmente na literatura, assim como, no final dos tempos analisados, os resultados mostraram que ainda existe a presença de açúcar (passível de ser convertido), mostrando que provavelmente ocorreu algum tipo de contaminação, impactando de forma negativa o crescimento das leveduras e consequentemente a conversão em etanol. Conclui-se assim que esse processo apresenta uma estrutura tecnicamente viável e possível de ser realizada, sendo possível obter de maneira relativamente simples a resposta dos principais parâmetros operacionais no processo

Os resíduos agroindustriais possuem potencial para a produção de etanol devido suas características biológicas e colaborando para a diminuição dos impactos sociais e ambientais

decorrente da produção de mandioca. Entretanto, não é aproveitado de forma substancial devido seu desenvolvimento lento e muito aquém do necessário.

Sendo que suas potencialidades naturais só poderão ser aproveitadas mediante incentivo significativo do poder público como universidade e centros de tecnologias para pesquisas e desenvolvimento de tecnologias e investimentos em destilaria de mandioca de pequeno e médio por porte, são viáveis, diferentemente da cana-de-açúcar que necessita de plantas e investimentos maiores, dessa forma haveria um melhor aproveitamento da cultura e de seus resíduos.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Variedade de condições experimentais de hidrólise ácida e enzimática para possibilitar melhor rendimento e redução no tempo de fermentação.
- Verificar a viabilidade econômica para a produção do etanol a partir da casca e da manipueira.
- Apesar de as analise feitas nesta pesquisa fornecerem informações importantes,
  e contribui para a estimativa de viabilidade energética dos resíduos da mandioca
  e importante que seja realizada outras analises e a produção de briquetes com
  ensaio de combustão e caracterização da combustão, bem como poder calorifico;
- Reaproveitamento das partes aéreas e folhas da mandioca juntamente com os resíduos da casca para produção de briquetes.

# REFERÊNCIAS

- ANP AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim do Etanol**. Disponível em: < http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/boletins-anp/Boletim\_do\_Etanol/Boletim\_do\_Etanol\_No09\_FEVEREIRO\_2017.pdf>. Acesso em: 04 mar. 2019.
- ALMEIDA, S.R.M.; SILVA, A.M.; LIMA, J.P.; ALMEIDA, M.M.; ZACHARIAS, F.; REGIS, U.O. **Avaliação do Potencial nutritivo da Manipueira na dieta de ovinos deslanados**. Rev. Bras. De Agroecologia. Vol. 4 No. 2, 2009.
- AOAC Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis of the Association of the Analytical Chemists**. 16th ed. Washington, 1995
- BARCELOS, C. Aproveitamento das Frações Sacarínea, Amilácea e Lignocelulósica do Sorgo Sacarino [Sorghum bicolor (L.) Moench] para a Produção de Bioetanol. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- BARCELOS, C.A.; MOEDA, R.N.; BETANCUR, G.J.V.; PEREIRA JUNIOR, N. Ethanol production from sorghum grains [sorghum bicolor(I) moench]: evolution of the enzimatichydrolysis and the hydrolysatefermentability. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 28, n. 04, 597- 604, 2011.
- BIZZO, W. A; LENÇO, P.C; CARVALHO, D.J; VEIGA, J.P.S. The generation of residual biomass during the production of bio-ethanol from sugarcane, its characterization and its use in energy production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.29, p. 589-603. 2014.
- BRASIL. Lei n. 13,5763, de 27de dezembro de 2017. **Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e dá outras providências**. Brasília, 2017.
- CAMACHO, I. A. O. Produção de resíduos sólidos de matérias-primas amiláceas na fabricação de bioetanol para análise de segurança em alimentação de ratos wistar. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade Estadual Paulista. Botucatu. 2013.
- CAMILLI, E.; CABELO, C. Revista Energia na Agricultura. v. 27, p. 1–19, 2012.
- CAMPOS, A. T. et al. Tratamento de águas residuárias de fecularia por meio de lagoas de estabilização. **Engenharia Agrícola**, v. 26, n. 1, p. 235–242, 2006.
- CAMPOS, A. P. R., et al. Caracterização Físico-química do tucupi durante as etapas de processamento. Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental, 2017.
- CARDOSO, E. Uso de manipueira como biofertilizante no cultivo do milho: avaliação do efeito no solo, nas águas subterrâneas e na produtividade do milho. Criciúma SC, 53p. Dissertação (mestrado) Universidade do Extremo Sul Catarinense. 2005.
- CARDOSO, E.; CARDOSO, D.; CRISTIANO, M.; SILVA, L.; BACK, A. J.; BERNADIM, A. M.; PAULA, M. M. S., 2009. Use of manihot esculenta, crantz processing residue as biofertilizer in corn crops. **Research Journal of Agronomy**, v.3, p.1-8.

- CASTRO, A. M.; PEREIRA JR, N. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Química Nova**, v. 33, n. 1, 2010, 181-188.
- CASTRO, C. N. de. **A agricultura no nordeste brasileiro**: oportunidades e limitações ao desenvolvimento. Brasília, Rio de Janeiro: Ipea, 2012.
- CEREDA, M. P. Caracterização dos subprodutos da industrialização da mandioca. In: CEREDA, M. P (coord): Manejo, Uso e Tratamento de Subprodutos da Industrialização da Mandioca. V.4. São Paulo: Fundação Cargill, 2001a.
- CEREDA, M. P. Valorização de Subprodutos como Forma de Reduzir Custos de Produção. In: CEREDA, M. P (coord): Manejo, Uso e Tratamento de Subprodutos da Industrialização da Mandioca. V. 4. São Paulo: Fundação Cargill, 2001b
- CHISTÉ, R. C.; COHEN, K. de O. Teor de cianeto total e livre nas etapas de processamento do tucupi. **Revista Instituto Adolf Lutz**, v. 70, n. 1, p. 41-46, 2011.
- CHISTÉ, R. C.; COHEN, K. O.; OLIVEIRA, S. S. Estudo das propriedades físico-químicas do tucupi. Ciência Tecnologia Alimentos. Campinas, 27(3): 437-440, jul.-set. 2007.
- COELHO. S.T; GARCILASSO; V.P; ESCOBAR, J.F; COLUNA, N; AMARAL, A.C. Geração de eletricidade a partir da biomassa no Brasil. In: MOREIRA, J.R.S. (Org.). **Situação atual, perspectivas e barreiras. Energias renováveis, geração distribuída e eficiência energética**. LTC. Rio de Janeiro. 2017.
- CORTEZ, L.A.B; LORA, E.E.S; AYARZA, J.A.C; PÉREZ, J.M.J. Biomassa no Brasil e no mundo. In: CORTEZ, B.; LORA,S.; GÓMEZ, O. (Org.). **Biomassa para energia.** Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2008. p.16-29.
- ELONEIDA, A; CAMILI; CABELLO, C; produção de etanol a partir de polpa de mandioca ISSN 1808-8759. **Energ. Agric.**, Botucatu, vol. 27, n.2, abril-junho, 2012, p.01-19.
- NARCÍSIO, C.R; GUIMARÃES, P. L. F. OLIVEIRA, S. O. J; LIMA, A. V. L; BANDEIRA, F. ASSIS; ARAÚJO, F. A. C. Quantificação da geração de resíduos em uma casa de farinha no estado da Paraíba. **REMOA** v.13, n.5, dez. 2014, p.3793-3799.
- FIORDA, F. A.; JUNIOR, M. S. S.; SILVA, F. A.; SOUTO, L. R. F.; GROSSMANN, M. V. E. (2013). Farinha de bagaço de mandioca: aproveitamento de subproduto e comparação com fécula de mandioca. **Revista Pesq. Agropec. Trop.**, Goiânia, v. 43, n. 4, p. 408-416, out./dez. 2013.
- EPE. Balanço energético nacional. São Paulo, 2018.
- FAPESP. Um futuro com energia sustentável: iluminando o caminho. São Paulo, 2010.
- FEDERAL, U. et al. otimização do processo de hidrólise da mandioca " in natura ", com o uso de enzimas. 2011.
- FIORETTO, R. A. Uso direto da manipueira em fertirrigação. In: CEREDA, M. P (coord): **Manejo, Uso e Tratamento de Subprodutos da Industrialização da Mandioca**. V. 4. São Paulo: Fundação Cargill, 2001.

GARCÌA-PÈREZ, M.; CHAALA, A; YANG, J.; ROY, C. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part I: thermogravimetric analysis. **Fuel**, v. 80, n. 9, p. 1245-1258, jul 2001.

GOLDEMBERG, J. Ethanol for a Sustainable Energy Future. **Science**, v.315, n.5813, p. 808-810, 2007.

HUPA, Mikko. Ash-Related issues in fluidized-bed combustion of biomasses: Recent research highlights. **Energy & Fuels**, v.26, p. 4-14. 2012.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**, v. 1: Métodos químicos e físicos para análises de alimento, 4ª. ed. São Paulo: IMESP, 2008.

JANSSON, Christer et al. Cassava, a potential biofuel crop in (the) People's Replublic of China. **Applied Energy**, v.86, p. 595-599. 2009.

KANTHACK, R. A. D.; FURLANETO, F. P. B.; VALLE, T. L.; FELTRAN, J. C.; CHERANTE, M.; VIEIRA, J. M.; BONISSONI, K. C. Inovações, desafios e estrangulamentos na cultura da mandioca em São Paulo. In: Workshop sobre Tecnologias em Agroindústrias de Tuberosas Tropicais, 4, 2006, Botucatu. **Anais**... Botucatu: UNESP, 2006. p.25-45.

MARTINEZ, D.G. **Produção do etanol de segunda geração a partir de resíduos do processamento da mandioca**. 2016. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal Oeste do Paraná. Cascavel. 2016.

MARTÍNEZ, Y. L. yuca Producción de bioetanol a partir de tallos de yuca Bioethanol production from cassava stems. Universidad Nacional de Colombia Facultad de Ciencias, Área de biotecnología Medellín, Colombia. Magister en Ciencias — Biotecnología. 2014.

MORAIS, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane etanol production in brazil: Challenges and perpectives. Renewable and sustainable **Energy Reviews**, v. 44, 2015, 888-903.

MOSHI, A. P. et al. Production of raw starch-degrading enzyme by Aspergillus sp. and its use in conversion of inedible wild cassava fl our to bioethanol. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. xx, n. xx, p. 1–7, 2015.

NASCIMENTO, V. F. Caracterização de biomassas amazônicas – ouriço de castanha-dobrasil, ouriço de sapucaia e caroço do fruto do tucumã – visando sua utilização em processos de termoconversão Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas . Campinas, SP: [s.n.], 2012.

NIGAM, P. S.; SINGH, A. Production of liquid biofuels from renewable resources. Progress in Energy and Combustion. **Science**, v. 37, n. 1, p. 52–68, 2011.

OLIVEIRA, D. B. S. O uso das tecnologias sociais hídricas na zona rural do semiárido paraibano: Entre o combate a seca e a convivência com o semiárido. 2013. 186 f. Dissertação (Mestrado em Geografia) Universidade Federal da Paraiba, João Pessoa, 2013.

- ORDONEZ, I. A. C.; CABELLO, C. Utilização dos resíduos do processamento de mandioca para produção de bioetanol na alimentação de aves. **Congresso Brasileiro de Mandioca**, p. 969–975, 2009.
- PAES, C. L. Embrapa avalia novas fontes para produzir etanol. 2012.
- PALOTINA, S.; FABIANO, P.; SCHEUFELE, B. O que é Biomassa: Vantagens: p. 1–56, 2017.
- PAULO, J.; VEIGA, S.; LENZEN, M. Triple-bottom-line assessment of São Paulo state 's sugarcane production based on a Brazilian multi-regional .... **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. February, p. 666–680, 2018.
- PELAEZ, H. C. et al. Ethanol production from cassava flour in simultaneous enzymatic hydrolysis and fermentation system. **158-166**, n. July 2014, out. 2011.
- PEREIRA, L. A.; PEREIRA, M.C.T.; BRITO, L.T.L.; MELO, R.F.; CAMARGO, A.F.M. A agricultura e suas relações com o ambiente. In: BRITO, L. T. de L.; MELO, R. F. de (Orgs). **Impactos ambientais causados pela agricultura no semiárido brasileiro**. Petrolina: Embrapa Semiárido, 2010. p. 13-29.
- PINTO, P. H. M.. **Tratamento da manipueira de fecularia utilizando processos oxidativos com peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta**. São Paulo: UNESP,2013. Tese (Doutorado) Universidade Estadual Paulista, 2013.
- SALLA, D. A. **Análise energética de sistemas de produção de etanol de mandioca, canade-açúcar e milho**. 2008. 168 f. Tese (doutorado) Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciência Agronômicas de Botucatu, 2008.
- SALLA, D. A.; FURLANETO, F. P. B.; CABELLO, C.; KANTHACK, R. A. D. Análise energética de sistemas de produção de etanol de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 333, n. 68, p. 444-448, 2010.
- $SANTOS, A.\ \textbf{Possibilidades}\ \textbf{e}\ \textbf{Perspectivas}\ \textbf{para}\ \textbf{a}\ \textbf{sustentabilidade}\ \textbf{de}\ \textbf{cultivo}\ \textbf{da}\ \textbf{mandioca}.$  2010.
- SILVA, J. S. S.; JESUS, J. C.; COUTO, S. M. Noções sobre Fermentação e produção de álcool na fazenda, 2000.
- SILVA, V, F, N; Estudo do pré-tratamento e sacarificação dos resíduos agríco-industriais como etapas no processo de obtenção do etanol celulósico. Dissertação apresentada a Escola de Engenharia de Lorena, , para mestrado em Biotecnologia industrial. São Paulo, 2009.
- SOUSA, E. A; JUSTO, R. J. J; MARTINS, J. A. O Espaço De Produção Da Farinha De Mandioca E Impactos Ambientais: Uma Análise Na Comunidade São Jorge Município De São Miguel Do Guamá-Pa, 2014.
- SOUZA, S. N. M; PEREIRA, W.C; NOGUEIRA, C. E. C; PAVAN, A. A; SORD, A. Custo da eletricidade gerada em conjunto motor gerador utilizando biogás da suinocultura. **Acta Scientiarum**. Technology Maringá, v. 26, no. 2, p. 127-133, 2004

- SUMAN, P.A.; URBANO, L.H.; LEONEL, M.; MISCHAN, M.M. Efeitos de parâmetros de fermentação na produção de etanol a partir de resíduo líquido da industrialização da mandioca (manipueira). Revista: Acta Scientiarum. Technology. Maringá, 2011.
- TSCHOEKE, I.C.P; SILVA, L.F; SANTOS, A.F.M.S; SOUZA, T.P.C. Analise da carga orgânica da manipueira em casas de farinha. **Revista Brasileira de agrotecnologia**. v. 7, n. 2. 2017.
- TOLMASQUIM, M. T. Energia Renovável: Hidráulica, Biomassa, Eólica, Solar, Oceânica EPE: Rio de Janeiro, 2016.
- VALLE, T. L.. Avaliação do potencial energético dos resíduos de campo da cultura da mandioca. In: **XII Congresso Brasileiro de Mandioca. Raízes e Amidos Tropicais** v. 3. http://www.cerat.unesp.br/revistarat/volume3. São Paulo, 2007.
- VASSILEV, S.V; BAXTER, D; ANDERSEN, L.K; VASSILEVA, C. G; MORGAN T. J. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. **Fuel**, v.89, n.5, p. 1-33. 2011.
- VEIGA, J. P. S. Caracterização de resíduos de colheita Manihot esculenta CRATZ) e avaliação do potencial de co-geração de energia no processo de produção de etanol. 2012. 89 p. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- VIEIRA, A. C. Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas para geração de energia. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura) Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Cascavel, PR, 2012. 56 f.
- WALTER, A.; DOLZAN, P. Country Report: Brazil IEA Bionergy Task 40. Campinas, SP: UNICAMP, 2011.
- ZAMORA-HERNÁNDEZ, T. et al. Demostraciones prácticas de los retos y oportunidades de la producción de bioetanol de primera y segunda generación a partir de cultivos tropicales. **Educacion Quimica**, v. 25, n. 2, p. 122–127, 2014.