



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MARIANE MOTTA DE CAMPOS CUCHI

**OBTENÇÃO DE ETANOL A PARTIR DE RESÍDUOS DE
MANDIOCA (*MANIHOT ESCULENTA CRANTZ*)**

Londrina
2022

MARIANE MOTTA DE CAMPOS CUCHI

**OBTENÇÃO DE ETANOL A PARTIR DE RESÍDUOS DE
MANDIOCA (*MANIHOT ESCULENTA CRANTZ*)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Bioenergia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Bioenergia.

Orientador: Olívio Fernandes Galão

Londrina
2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Cuchi, Mariane Motta de Campos .

OBTENÇÃO DE ETANOL A PARTIR DE RESÍDUOS DE MANDIOCA
(Manihot esculenta Crantz) / Mariane Motta de Campos Cuchi. - Londrina,
2022.
47 f.

Orientador: Olívio Fernandes Galão.

Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual de Londrina,
Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, 2022.

Inclui bibliografia.

1. Resíduos - Tese. 2. Biomassa - Tese. 3. Biocombustível - Tese. I.
Fernandes Galão, Olívio . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de
Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. III. Título.

CDU 662

MARIANE MOTTA DE CAMPOS CUCHI

**OBTENÇÃO DE ETANOL A PARTIR DE RESÍDUOS DE
MANDIOCA (*MANIHOT ESCULENTA CRANTZ*)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Bioenergia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Bioenergia.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Olívio Fernandes Galão
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Mario Henrique M. Killner
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues
Universidade Estadual do Centro Oeste -
Unicentro

Londrina, 23 de março de 2022.

DEDICATÓRIA

“Dedico esse trabalho à minha avó Iracema Motta (in memoriam), que mesmo não estando presente entre nós, sua lembrança me inspira e me faz persistir.”

AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu agradeço à Deus, que me permitiu viver este processo um tanto complicado e muito desgastante em meio a uma pandemia, e que me mostrou o caminho nos momentos mais difíceis, e sem forças me permitiu seguir em frente, lutando por este meu sonho e objetivo de vida.

Agradeço à todos os professores do programa de Mestrado em Bioenergia por me proporcionarem conhecimento e formação profissional, pela oportunidade de elaboração deste trabalho, bem como ao meu querido orientador Prof. Dr. Olívio Fernandes Galão, e em especial ao Prof. Dr. Dionísio Borsato e ao Dr. Helder Rodrigues da Silva que foram de extrema importância para que eu pudesse desenvolver este trabalho.

À esta instituição, bem como todas as pessoas que a tornam tão especial e que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação intelectual e profissional, pelo suporte concedido em todos os momentos que precisei, pelo carinho, incentivo e apoio.

Agradeço aos meus amigos, que mesmo distante sempre torceram por mim, Maykon Mendes, Sivia Helena, Tatiane, Maria de Lourdes, Dirlene e a querida Lilian.

Ao meu eterno e querido amigo Robson Verneque (in memoriam), vítima da COVID-19, que mesmo na distância física nesse período de mestrado sempre se fez presente em minha vida, nos momentos de alegria e em meio a lágrimas, sempre me incentivou a lutar pelos meus sonhos por mais difícil que fosse, sempre foi um exemplo de ser humano para mim e para todos que o conheceram, a saudade dói demais, e eu sei que lá do céu você continua torcendo por mim, minha eterna gratidão.

As amizades que o mestrado me proporcionou e que sempre guardarei em meu coração, em especial ao José Eduardo, Cintia Lima, Murilo Ribeiro, Gustavo de Pádua, Lorrana, Débora, Gabrieli e Flávia Strassburger (que nessa caminhada se tornou minha querida cunhada).

Toda minha gratidão à minha família, em especial a minha querida mamãe Roseli por ter sido sempre o meu pilar, e ao meu irmão Henrique que sempre estiveram ao meu lado e acreditaram em mim e na realização desse sonho que só foi possível de se realizar porque foram vocês que me incentivaram e me inspiraram a continuar, por meio de gestos e palavras a superar todas as dificuldades, amo vocês.

Ao meu amor Edson, meu esposo e melhor amigo, pelo apoio em todos os momentos e por toda paciência que teve comigo nos meus dias ruins. Te amo incondicionalmente, suas palavras sempre me encorajaram.

Agradeço ao apoio financeiro concedido pela CAPES. O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

Não fui eu que ordenei a você? Seja forte e corajoso! Não se apavore nem desanime, pois o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar".

Josué 1:9

CUCHI, M. C. M. **Obtenção de etanol a partir de resíduos de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*)**. 2022. 45 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2022.

RESUMO

A produção de etanol constitui um mercado em ascensão para a geração de biocombustíveis, que reduzam o impacto ambiental negativo em relação ao uso de combustíveis derivados do petróleo, reforçando a necessidade de estudos e possibilitando uma maior diversificação da fonte bioenergética do Brasil. Este trabalho buscou analisar a possibilidade de utilizar cascas de mandioca, que são resíduos da produção das fecularias para obtenção de etanol combustível, tendo como objetivo estimar a quantidade de etanol que pode ser produzida a partir dos açúcares obtidos no processo de hidrólise da casca da mandioca. Portanto, realizou-se tratamentos de otimização de processo de hidrólises ácidas, tendo como variantes a concentração de ácido sulfúrico, a granulometria da peneira variando em mesh e tendo também diferentes tempos de autoclavagem com as cascas de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*), com a finalidade de obtenção e quantificação de glicose e açúcares totais presentes nas amostras. Foi possível explorar o potencial da metodologia de superfície de resposta na otimização do processo de hidrólise. A metodologia utilizada apresentou melhor resultado para pontos desejáveis utilizando a solução de 5% de ácido sulfúrico, peneira de 32 mesh e 22,5 minutos de autoclave. Pode-se estimar uma produção de 128,14 mg de álcool por 1 grama de matéria seca de casca de mandioca.

Palavras-chave: resíduos; biomassa; biocombustível.

CUCHI, M. C. M. **Obtaining ethanol from cassava waste** (*Manihot esculenta Crantz*). 2022. 45 p. Dissertation (Master in Bioenergy) – Department of Chemistry, State University of Londrina, Londrina, 2022.

ABSTRACT

Ethanol production is a growing market for the generation of biofuels, which reduce the negative environmental impact in relation to the use of petroleum-derived fuels, reinforcing the need for studies and enabling greater diversification of Brazil's bioenergy source. This work sought to analyze the possibility of using cassava husks, which are residues from the production of starch plants to obtain fuel ethanol, with the objective of estimating the amount of ethanol that can be produced from the sugars obtained in the process of hydrolysis of cassava husks. . Therefore, treatments were carried out to optimize the acid hydrolysis process, having as variants the concentration of sulfuric acid, the sieve granulometry varying in mesh and also having different autoclaving times with the cassava husks (*Manihot esculenta Crantz*), with the purpose of obtaining and quantifying glucose and total sugars present in the samples. It was possible to explore the potential of the response surface methodology in the optimization of the hydrolysis process. The methodology used showed better results for desirable points using a 5% sulfuric acid solution, a 32 mesh sieve and 22.5 minutes of autoclave. A production of 128.14 mg of alcohol per 1 gram of dry matter of cassava husk can be estimated.

Key words: waste; biomass; biofuel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Reação de hidrólise da Sacarose	25
Figura 2 -	Gráfico de Pareto mostrando as variáveis do modelo mais significativas.....	36
Figura 3 -	Otimização dos Parâmetros desejáveis para pontos ótimos de trabalho de porcentagem (%) ácido sulfúrico, tempo de autoclavagem (min.) e por mesh da peneira na obtenção de álcool.....	37
Figura 4 -	Superfície de resposta para produção de álcool fixando-se a granulometria em 32 mesh.....	38
Figura 5 -	Superfície de resposta para produção de álcool fixando-se o tempo de hidrólise em 22,5 minutos	39
Figura 6 -	Superfície de resposta para produção de álcool fixando-se a concentração do ácido sulfúrico em 5 %.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Matriz do delineamento para otimização da hidrólise ácida	30
Tabela 2 -	Níveis codificados (-1,0,1) do delineamento em esquema fatorial Box-Behnken para as variáveis concentração de ácido sulfúrico, tempo de autoclavagem, e por mesh das peneiras.....	30
Tabela 3 -	Ensaio para curva de calibração do método de DNS	31
Tabela 4 -	Ensaio para curva de calibração do método do fenol sulfúrico	32
Tabela 5 -	Valores de concentração de açúcares totais na casca de mandioca.....	33
Tabela 6 -	Valores de concentração de glicose na casca da mandioca e concentração estimada de álcool.....	35
Tabela 7 -	Análise de variância da produção de etanol.....	36

LISTA DE GRÁFICOS

- Gráfico 1** - Curva de calibração DNS realizada para análises com a casca de mandioca.....31
- Gráfico 2** - Curva de calibração fenol sulfúrico realizada para análises com a casca de mandioca33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing an Materials
b.m.	Banho-maria
BNDS	Banco Nacional de desenvolvimento Economico e Social
DNS	ácido 3,5- dinitrosalicílico
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
EU	União Europeia
EUA	Estados Unidos da América
H-bio	Diesel Verde
IAA	Instituto do Açúcar e do Álcool
LaQuiBio	Laboratório de Química da Biomassa, Biocombustíveis e Bioenergia
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MB	Métodos Brasileiros
NBR	Normas Brasileiras
PNA	Programa Nacional do Álcool
Proálcool	Programa Nacional do Álcool
SAIRA	Sociedade Anônima Indústrias Reunidas do Amido
UDOP	União Nacional da Bioenergia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	BIOENERGIA	15
1.2	PROÁLCOOL	17
1.3	BIOMASSA PARA OBTENÇÃO DE ETANOL	20
1.4	MANDIOCA COMO FONTE DE BIOMASSA AMILÁCEA ALTERNATIVA PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL	23
1.5	HIDRÓLISE DO AMIDO	25
1.6	USO DE LEVEDURAS E O PROCESSO DE FERMENTAÇÃO	27
2	OBJETIVOS	28
2.1	OBJETIVO GERAL	28
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
2.2.1	Quantificar a Glicose e os Açúcares Totais Presentes nas Amostras	29
2.2.2	Otimizar o Processo de Hidrólise Ácida, Tendo como Variantes a Concentração de Ácido Sulfúrico, o Tempo de Autoclave e a Granulometria das Peneiras	29
2.2.3	Explorar o Potencial da Metodologia de Superfície de Resposta na Otimização de Processos de Hidrólise	29
3	METODOLOGIA	29
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	29
3.2	DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE GLICOSE	30
3.3	DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE AÇÚCARES TOTAIS	32
3.4	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	34
3.5	ESTIMAÇÃO DO TEOR DE ÁLCOOL	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5	CONCLUSÃO	40
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

1 INTRODUÇÃO

O etanol é visto como uma alternativa energética renovável comparado ao uso do petróleo e de seus derivados, além da possibilidade de solucionar os problemas relacionados a matriz energética brasileira, a partir do desenvolvimento da produção de biocombustíveis que sejam menos impactantes para o meio ambiente.

O que permite seu incentivo para produção é a procura por novas matérias primas diversificadas. Uma dessas alternativas tem se mostrado por meio da biomassa amilácea derivada de diferentes fontes promissoras ambientalmente sustentáveis.

O Brasil tem uma posição de destaque em nível mundial na produção do etanol biocombustível principalmente com a recuperação do mercado do etanol depois da histórica crise do petróleo que aconteceu nas décadas de 1980/90 e com a inovação de fabricação de veículos com motores flex, representando um mercado em progressiva expansão

A biomassa é uma fonte alternativa de energia renovável não fóssil que compreende a matéria orgânica biodegradável. É preciso salientar que existe uma diversidade de fontes de biomassa com grande potencial de valor energético, no qual o Brasil se destaca por apresentar potencialidades de diversificação de culturas que apresentam características para produzir etanol. .

Os biocombustíveis que são obtidos através do cultivo da cana-de-açúcar são exaustivamente estudados, enquanto que no Brasil a produção industrial de etanol de milho ainda se encontra em início de investimentos de produção, outras matérias-primas são de escassos histórico de estudo e conhecimento como rotas alternativas de obtenção de biocombustíveis.

A capacidade tecnológica promovida pelas empresas nacionais, muitas vezes em parceria com as universidades e as condições agrícolas favoráveis em nosso país possibilitam que o etanol brasileiro seja um produto competitivo no mercado internacional, permitindo a criação de oportunidades de negócios e diminuindo a dependência de combustíveis derivados do petróleo (carbono fóssil) enquanto que o etanol combustível produzido por meio de biomassa (carbono verde) é acessível em quase todas as regiões do planeta.

O etanol (álcool etílico) é representado pela fórmula C_2H_5OH , e é um líquido inflamável incolor, volátil, sendo solúvel em água e em alguns compostos orgânicos,

apresenta um odor etéreo e um sabor ardente característicos, seu ponto de fusão e de ebulição ocorre nas temperaturas de $-114,3^{\circ}\text{C}$ e $78,4^{\circ}\text{C}$, respectivamente, sendo produzido por um processo denominado fermentação de açúcares oriundos de diversas matérias primas, sendo as principais fontes obtidas atualmente através da cana-de-açúcar, beterraba, mandioca, milho, batata entre outros.

O etanol possui diversas aplicabilidades além de ser consumido como biocombustível, ele pode ser encontrado com ampla finalidades de uso, como em produtos de limpeza, antisséptico, solvente industrial, aditivo para gasolina, corante, adesivos e colas, cosméticos, indústria farmacêutica, indústria alimentícia, fabricação de bebidas e conservante, etc. e por ter uma vasta utilização em diversos seguimentos é interessante a busca por novas matérias-primas para obtenção de etanol, sendo um propósito de estudo e pesquisas em universidades em diversos países possuidores de tecnologias inovadoras.

A biomassa empregada como matéria-prima para a obtenção do etanol deve ser primeiramente hidrolisada em açúcares fermentescíveis por enzimas ou pela ação de ácidos inorgânicos, após esse processo, os açúcares fermentescíveis passam pelo processo de fermentação através de microrganismos conhecidos como leveduras (*Saccaromices cerevisiae*).

Em meio a diversidade de fontes de matéria prima, o resíduo das fecularias (casca de mandioca) não apresenta muitos números de pesquisadores que a estudem no Brasil com a finalidade de obtenção de etanol, possivelmente isso ocorre por se tratar de uma cultura popularmente destinada para o consumo in natura ou para a indústria, mas mesmo apresentando menor interesse por ser uma cultura de subsistência, suas cascas tem se mostrado promissoras como matéria-prima alternativa para a produção de biocombustível etanol.

Devido a sua rusticidade de cultivo, a mandioca apresentam fácil adaptabilidade em diferentes condições edafoclimáticas, em nossas condições tropicais e principalmente ao seu elevado aproveitamento de biomassa comparado a outras culturas, além de apresentar grandes quantidades de amido, carboidrato que podem ser facilmente hidrolisados em condições brandas comparado com a sacarificação da celulose, promovendo a sustentabilidade social, ambiental e econômica.

1.1 Bioenergia

Podemos encontrar diferentes fontes de energia renováveis disponíveis na natureza, como por exemplo emitida pelo sol (energia solar), pela força dos ventos (energia eólica), energia das ondas do mar e das marés (energia oceânica), energia da água dos rios (energia hidráulica), energia do interior da Terra (energia geotérmica), e energia de matéria orgânica (biomassa), e outra fonte de energia renovável sendo proveniente do hidrogênio (o elemento mais abundante do universo que se encontra disponível na atmosfera terrestre). No século 20 a produção de energia oriunda de derivados de combustíveis fósseis (o petróleo, o carvão e o gás natural), ao serem somados com o início do século 21 resultou em torno de 80% de toda energia gerada no mundo (GOLDEMBERG, 2009; EPE, 2020).

A nova ordem mundial tem idealizado a autossuficiência para a geração de energia, relacionado a uma diversificação da matriz energética que seja capaz de suprir a demanda interna dos países, se ocasionalmente acontecer uma nova crise de combustíveis de origem fóssil. Por esse motivo tem aumentado o interesse em pesquisas e estudos técnicos de impactos socioeconômicos e ambientais por meio do uso de biomassa para a produção de biocombustíveis como o álcool, biodiesel e mais recente o H-bio, por meio da captação da luz do sol, a energia solar, a partir da força dos ventos, a energia eólica, e também a partir de centrais hidrelétricas (PACHECO, 2006).

O Brasil se tornou um dos países destaque com título de maior produção de etanol, desde o início dos anos de 1970, tendo utilizado como matéria prima a cana-de-açúcar, (embora observado nas últimas safras um importante crescimento da utilização do milho, principalmente na região centro-oeste) e obtendo o segunda posição em maior produtividade de biocombustíveis no mundo, porém muito atrás dos EUA, que lidera a produção desse biocombustível, consumo e exportação de etanol, isso só foi possível graças ao incentivo de pesquisas na época e pelo avanço tecnológico alcançado pelo seguimento agrícola e industrial. A União Europeia se destaca na terceira posição alcançando a maior produção mundial de etanol, enquanto que a China é o quarto maior, e a seguir a Índia se classifica como o quinto maior produtor do biocombustível (CRUZ et al. 2014; VIDAL, 2020; CONAB, 2020).

Foi possível transformar o etanol em uma commodity a partir do desenvolvimento e estabilidade dos mercado que exportam o etanol, o que permitiu

explorar quais são os potenciais consumidores e a aumentar o número de países que pudessem produzi-lo (SCHUTTE; BARROS, 2010). Isto mostra que é de fundamental importância as políticas públicas para que o desenvolvimento de diferentes seguimentos da economia possam acontecer. Desse modo, vale destacar que as ações do Estado podem proporcionar oportunidades que permitam elevada competitividade que resultem em sustentabilidade (CLEIN, 2019).

O Brasil ganhou notoriedade internacionalmente no cenário de produção de energia, como um país possuidor de matriz energética limpa, com emissão de dióxido de carbono abaixo da média mundial, não foi somente em decorrência da política ou de planejamentos para este fim, mas sucedeu devido à adequação de nossas potencialidades a uma situação de escassez de hidrocarbonetos (NITSCH, 1991; SCHUTTE; BARROS, 2010).

No Brasil, registros citam que nos anos de 1932 até 1945, era produzido etanol de mandioca. Naquela época de guerra a disponibilidade energética era muito limitada, e que naquele tempo operava a Usina de Álcool Gravatá de Divinópolis, situada no Estado de Minas Gerais, e que também havia outra usina que funcionava no município de Sorocaba, no interior do estado de São Paulo. É relado que essa destilaria pertencia a “SAIRA” – Sociedade Anônima Indústrias Reunidas do Amido e que produzia álcool. Registros mostram que também foram projetadas outras destilarias para obtenção de álcool de mandioca e que algumas até foram instaladas, como no estado do Rio de Janeiro em Macaé (MENEZES, 1980).

Por mais de um século, o Brasil precisou importar líquido de petróleo. No período de maior crise de oferta, respondeu com investimentos em outras fontes de energia, notadamente hidroelétrica e, em particular, após o choque de 1973, em álcool, com o (Proálcool) Programa Nacional do Álcool (NITSCH, 1991; SCHUTTE; BARROS, 2010, BARCELOS, 2021).

O Brasil se destaca por ser possuidor de uma imensa biodiversidade com potencialidades de exploração sustentável, lhe conferindo uma produção de energia obtida por diversos meios, incluindo também as fontes de energia renováveis através das biomassas para produção de biocombustíveis como o etanol e o biodiesel (PACHECO, 2006).

1.2 Proálcool

O açúcar já era produzido no século XVI, a indústria canvieira deu início das suas atividades em território nacional no século 19. Existem registros que relatam que em 1920 o etanol também já era produzido. No ano de 1925 aconteceu um evento que foi intitulado “O Álcool como Combustível Industrial do Brasil”, que tinha o propósito de apresentar à elite industrial daquela época quais eram as possibilidades diversificadas de novas rotas tecnológica para a obtenção de combustível que não fosse de origem fóssil (NITSCH, 1991; CLEIN, 2019)

Naquela época essa conferência foi considerada como uma das primeiras ações estratégicas no sentido de propagar o enigma do “álcool-motor” com incentivos da política energética do país. O etanol como biocombustível alternativo de políticas públicas se estabeleceu ao longo de um processo de grande destaque no início da década de 1930, que no Brasil já estavam funcionando 83 usinas de produção de álcool e açúcar (BARCELOS, 2021; CLEIN, 2019).

No ano de 1930, um decreto de lei nº 737/1938 no Brasil, designava a adição de álcool anidro (etanol que tem pureza alcoólica elevada) na produção de gasolina para diminuir os custos e que pudesse aumentar a octanagem, conseqüentemente reduzindo a emissão de poluentes na atmosfera. O professor Fonseca Costa, que estava à frente do Instituto Nacional de Tecnologia teve êxito em constituir uma ampla rede em torno do tema do “álcool-motor”. Na virada da década de 1960-70 se constituíram as condições, do ponto de vista institucional, para a estruturação de uma política pública direcionada ao etanol. E no ano de 1933 foi lançado a criação do Instituto do Açúcar e do Álcool (IAA), que tinha como objetivo apresentar novas possibilidades de fontes alternativas de produção para o setor sucroenergético, como também mostrar os tópicos de superação em consequência da crise do petróleo do ano de 1929 para que o Brasil conseguisse se estruturar (SHIKIDA, BACHA, 1999; CLEIN, 2019; BARCELOS, 2021).

Em síntese o mundo todo acabou sendo afetado pelas consequências da crise do petróleo em 1975, sendo inevitável a criação de um decreto presidencial no Brasil que desse suporte ao país para ser criada sua história na produção de biocombustíveis com o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), o qual tinha a finalidade de criar incentivos para a produção do biocombustível etanol respaldado nas diferentes biomassas encontradas na agricultura com o intuito de diminuir o

número de importações do petróleo, que atualmente é visto como uma decisão de substituir a gasolina e que foi declarada como uma atitude audaciosa para aquela época. (NITSCH, 1991; SHIKIDA, BACHA, 1999; SCHUTTE, BARROS, 2010; TEODORO et. al. 2015; CLEIN, 2019; MENEZES, 2021; BARCELOS, 2021).

O Proálcool no seguimento industrial, promoveu uma indústria com bens de capital considerado eficiente e competitivo no setor das destilarias. Pode-se observar que apresentou um efeito bastante positivo sobre o desenvolvimento nacional (NITSCH, 1991).

Em 1990, o álcool hidratado gerou uma grande desconfiança por parte dos consumidores por ter deixado como sucessão um assombro de desabastecimento, deixando a estratégia de exportação para segundo plano. A partir de 1999, o retorno do setor foi incentivada por motivos externos e com grande impacto interno, sendo que a inflexão na curva do valor do petróleo tinha voltado a subir, o que causou a desvalorização do real, que fez elevar ainda mais o preço de custo aos consumidores nacionais de combustível derivado do petróleo (SCHUTTE; BARROS, 2010; TEODORO et. al. 2015).

Nas periferias das grandes cidades, tendo como exemplo a cidade de São Paulo, os consumidores projetaram por meio da inventividade popular o “rabo de galo”, que consiste em uma mistura de álcool hidratado e gasolina no próprio tanque do veículo, o que serviu de inspiração para as montadoras que acabaram desenvolvendo um motor que fosse movido a flex-fuel, tendo seu primeiro lançamento em março de 2003 e que pode permitir o reestabelecimento de confiança no combustível de etanol (SCHUTTE; BARROS, 2010).

Através do Proálcool a produção de etanol carburante recebeu apoio e incentivos para a sua produção, e na segunda crise do petróleo em 1979 o Brasil mostrou a segunda fase do Proálcool em analogia a produção do biocombustível de mandioca, então pode-se fabricar o álcool de batata-doce, que resultou em um rendimento de produtividade de 150 a 158 litros de álcool absoluto por toneladas de raiz. Na época cogitaram que a batata doce pudesse competir com a mandioca e a cana-de-açúcar na produtividade de álcool, mas não obteve sucesso nas pesquisas por motivos da baixa produtividade (MENEZES, 1980).

Com a união das políticas do Estado brasileiro incentivando às exportações do agronegócio e permitindo uma iniciativa de conduta de uma transição energética ocorrida na década de 2000, foi possível aprovar por meio de bons resultados que

foram analisados pelo financiamento oferecido pelo Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social - BNDES (TEODORO et. al. 2015).

A indústria brasileira de etanol tende a ser promissora com a inserção da nova Política Nacional de Biocombustíveis, através do RenovaBio, que é um programa de Estado (instituído pela Lei nº 13.576/2017) que propõe a redução de emissões de gases poluentes através do incentivo de maior consumo de biocombustíveis.

A expectativa do cumprimento do RenovaBio é de impulsionar a liderança mundial do Brasil como país reconhecido como exemplo em redução de emissões dos gases poluentes por meio de transportes que utilizem maior consumo de biocombustíveis, como é o caso do etanol.

Os biocombustíveis precisam passar pelo teste de avaliação e de qualidade comprovada para que possam ser enquadrados nas determinações de características físicas e químicas que são estabelecidas pelas Normas Brasileiras (NBR) e pelos Métodos Brasileiros (MB) que estão dispostos na Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e também das normas estabelecidas pela American Society for Testing and Materials (ASTM), que estabelecem a definição da densidade, da cor e o percentual de etanol presente em cada combustível (MENEZES, 2021).

A cana-de-açúcar utilizada no Brasil para a produção de etanol é considerada como um biocombustível de fonte energética de primeira geração capaz de diminuir as emissões de gases poluentes de efeito estufa quando comparados com os combustíveis derivados do petróleo de origem fóssil (BASTOS, 2007).

O Brasil é um país que detém a maior quantidade de empresas que possuem certificações recomendadas pela UE (União Européia), e que possuem pequenas indústrias de etanol utilizando principalmente a biomassa da beterraba e do trigo para a verificação de “compliance” que quer dizer estar em conformidade com as normas estabelecidas nas cadeias de produção. A título de exemplo, o Etanol Mais Verde é um Protocolo Agroambiental do Setor Sucroenergético que prevê diretrizes e estratégias que adotem certos procedimentos técnicos pelas unidades produtoras de açúcar e de etanol (BASTOS, 2007; UDOP, 2020).

A ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), é responsável por determinar alguns parâmetros conforme a lei nº 9.478/1997, onde é definido os valores limitantes para as características da produção de etanol combustível, de modo que possa ser assegurado para o consumidor o desempenho adequado dos combustíveis em veículos e a garantia de qualidade do mesmo.

1.3. Biomassa para obtenção de etanol

A parcela de biomassa utilizada é muito variável dependendo das diversas regiões do mundo, o que foi possível estimar em 85% do consumo mundial de energia em 1850, predominante energia utilizada pela humanidade, através do uso de madeiras e de resíduos agrícolas para a cocção de alimentos e também para o aquecimento das residências juntamente com outras formas de energia utilizada, tanto para a navegação, com o uso da força dos ventos e na agricultura (energia obtida através de animais domesticados) (GOLDEMBERG, 2017).

Se fez necessário o desenvolvimento de tecnologias que possam empregar o uso de biomassa, como por exemplo, aspectos esses, considerados relevantes nos plano de governo da EU e EUA, que estimulam o investimento de construção de refinarias baseadas na produção de etanol (BASTOS, 2007).

Na época da Revolução Industrial, o desenvolvimento de máquinas à vapor mais precisamente no fim do século 18, determinava que o carvão era fundamental, o que tornou um consumo acelerado de 15% para 50% para o fim do século 19. Depois o petróleo e gás tornaram-se prevacente (GOLDEMBERG, 2009).

Um dos maiores desafios tem sido a busca por diferentes biomassas, as quais possam reduzir os custos de produção do etanol, sendo extremamente importante o envolvimento de projetos de pesquisa e desenvolvimento oferecidos inclusive pelo governo americano para o desenvolvimento de novas tecnologias de produção (BASTOS, 2007).

A chamada biomassa moderna tem se mostrado como uma alternativa renovável que tem aumentado sua participação e com promissora expectativa de recuperação observada nas últimas décadas do século 20, por apresentarem projeções significativas de futuro promissor para o fim do século 21 passando de 10 (das quais 70% usados do mesmo modo do século 19) para 20% de toda a energia utilizada. A biomassa pode ser empregada em várias formas de tecnologias avançadas, como no caso da produção de biocombustíveis como o etanol, biodiesel e biogás, calor e eletricidade queimando madeira e resíduos agrícolas (GOLDEMBERG, 2017).

Ultimamente tem aumentado uma grande diversificação de tecnologias desenvolvidas para a obtenção da conversão de energia da biomassa, como é o caso da gaseificação, que é uma metodologia capaz de obter o calor e eletricidade por meio

da cogeração e que é possível obtê-la também por meio da recuperação de energia oriundas precedente de resíduos sólidos urbano e dos gases que são produzidos nos aterros sanitários. Portanto a produção e o desenvolvimento dos biocombustíveis para o setor de transportes podem ser melhorados e empregados em grandes e pequenas escalas utilizando o etanol e o biodiesel (GOLDEMBERG, 2009).

Algumas plantas que apresentam grandes quantidades de amido possuem propriedades apontadas como possível fonte alternativa de utilização em biomassa (sendo uma grande fonte de reserva de carboidratos importantíssimas para as plantas) estando disponíveis amplamente em sementes, raízes, tubérculos e também estão presente em algumas sementes de cereais, e competem em quantidades com a celulose. Suas propriedades físico-químicas a tornam um carboidrato de grande importância para as indústrias (ROCHA et al., 2008).

O amido por ser um tipo de carboidrato complexo formado por resíduos de glicose, se apresentam unidos por grande parte através de ligações glicosídicas α -1,4 além de α -1,6 podendo se apresentar na forma de grânulos com tamanho e formato que pode variar dependendo da sua origem botânica. Se forem empregadas em sua forma natural ou por algum tipo de processamento adicional podem dar origem a um produto designado como amido modificado, difundido em versões de xarope de glicose, maltose ou frutose e maltodextrinas, entre outros (FRANCO et al., 2001; CEREDA, 2008).

A sacarose da cana-de-açúcar possui em média 31,5% de energia total presente na cana, e as folhas que normalmente são desprezadas no campo após a colheita apresentam 33,8% e o bagaço contém aproximadamente 34,7%. Tudo isso pode ser utilizado na geração de eletricidade e calor para o funcionamento de uma usina, e parte dessa eletricidade gerada é exportada para a rede elétrica o que evidencia o quanto é rentável o uso da cana além da obtenção de etanol que permite aproveitar o uso do bagaço inclusive (GOLDEMBERG, 2017).

O etanol produzido a partir da primeira geração inclui matérias-primas que são fontes ricas em sacarose, como exemplo podemos destacar a da cana-de-açúcar e a beterraba, e também podemos indicar como fonte rica em amido (fonte amilácea) o milho, trigo, batata, mandioca, arroz, batata-doce e cevada (AZHAR et al., 2017).

Para que sejam atendidas as exigências do mercado consumidor é importante desenvolver novas pesquisas em busca de novas fontes amiláceas que possam ser utilizadas como fonte de matéria-prima rica em amidos naturais (LEONEL;

SARMENTO, 2008).

Na China a produção do etanol combustível corresponde a produção de 50 % ao utilizarem a mandioca para obtenção de etanol enquanto que o Brasil é um país destaque ao utilizar como matéria prima a cana-de-açúcar para obtenção de etanol. Nos demais países as fontes amiláceas tem conquistado sua importância, e outra matéria prima responsável por 95 % da produção do biocombustível etanol nos Estados Unidos é o milho, segundo (Alternative Fuels Data Center, 2014). Os demais países como a Alemanha, Estados Unidos Suécia, Dinamarca, Bélgica e França são os países possuidores de tecnologia avançada para fontes alternativas amiláceas, buscando desde o fim da década de 90 por diferentes fontes alternativas de obtenção de etanol (SILVEIRA, 2008; GU, PATTON AND CORPORATION, 2019).

As plantas amiláceas se destacam para a produção de etanol e podem ser estudadas juntamente com as culturas de produção dos pequenos produtores ou também chamados de agricultura familiar, por serem culturas rústicas e de fácil manejo, se tornam uma opção para serem utilizada em solo agriculturável durante as entressafras de cultivos anuais (CEREDA, 2008).

A cultura de mandioca apresentou baixa produtividade de etanol em razão de sua baixa produtividade agrícola, e por apresentar fatores determinantes como é o caso da produção de açúcares que não são fermentescíveis e o custo de produção. O seguimento industrial para a obtenção de etanol de mandioca é semelhante ao de obtenção de etanol a partir de cereais, necessitando dos mesmos processos de tratamentos feitos com hidrólise ácida ou hidrólise enzimática (AMARAL et al. 2007).

As indústrias papeleiras aplicam o uso do amido como adesivo para as fibras de celulose, e as indústrias de seguimento alimentícia utilizam o amido para diversas finalidades como espessante para caldas e molhos, edulcorantes para doces e balas, antiaderente em carnes processadas, enquanto que as indústrias têxteis, empregam o uso da goma em tecidos com a finalidade de obter fios mais resistentes para o processo de tecelagem (LEONEL; SARMENTO, 2008).

O amido é insolúvel em água no seu estado natural e pode sofrer diversas modificações químicas com finalidade de produzir características que sejam funcionais e diferentes do amido de origem, e a maior parte destas modificações são realizadas em reatores ou em tanques, onde são adicionados reagentes, tendo o calor e a pressão como fatores importantes para que ocorra esse processo (AMARAL et al. 2007).

O setor industrial são os maiores consumidores de amidos em países desenvolvidos e para o uso do amido no seguimento agroindustrial é essencial ter cada vez mais conhecimento de suas propriedades e características para o processamento de amidos diferenciados, aumentando assim as possibilidades de diferentes finalidades de uso, ou até mesmo o desenvolvimento de técnicas e novos mercados (LEONEL; SARMENTO, 2008).

Na maior parte das vezes o amido nativo não apresentam propriedades físico-químicas apropriadas para as diferentes aplicabilidades industriais, necessitando passar por modificações para aumentar suas finalidades de aplicabilidades e de uso por meio dessas alterações físicas, químicas, enzimáticas e suas combinações que se façam necessárias (AMARAL et al. 2007).

Apresentando grande potencial de uso como matéria-prima, as plantas amiláceas tem ganhado realce para produção de etanol, assim como o sorgo também tem se destacado, um granífero, forrageiro e sacarino, também temos a mandioca e a batata-doce, estas plantas apontam fatores considerados como positivos e negativos, sendo o fato do amido não ser diretamente fermentescível e portanto exigir o emprego de enzimas amilolíticas (CEREDA, 2008).

1.4. Mandioca como fonte de biomassa amilácea alternativa para a produção de etanol

A mandioca é uma planta que foi cultivada pelos povos nativos da antiguidade que viveram neste continente de região tropical e que apresenta bom desenvolvimento em condições favoráveis em todos os climas tropicais e subtropicais. Sendo de origem sul-americana, esta planta pertencente à família Euphorbiaceae, do gênero *Manihot* e espécie *Manihot esculenta Crantz* (AMARAL et al. 2007).

No Brasil a mandioca tem suas raízes processadas com a finalidade de fabricação principalmente para obtenção de farinhas e da extração da goma ou da fécula, que são os subprodutos gerados que podem ser encontrados na forma líquida ou sólida (CARVALHO; CEREDA, 2005).

Para o cultivo da mandioca a altitude se torna um fator de importância determinante, de preferência que não seja tão elevada, pois interfere no acúmulo normal de amido, desfavorecendo seu armazenamento na planta. A precipitação pluvial também deve ser regular e bem distribuída durante 6 a 8 meses, com períodos

de chuvas sendo considerado o ideal de ocorrência de 1.000 mm a 1.500 mm anualmente (AMARAL et al. 2007).

O bagaço ou farelo, como são conhecidos popularmente, é uma massa adquirida durante o processamento que faz a separação da fécula, apresentando aproximadamente 75% de umidade e após ser seca ela passa a ser constituída por aproximadamente 63,6% de amido, e tendo a glicose, proteína, fósforo, cálcio, potássio, extrato etéreo e fibra como os demais constituintes (CARVALHO; CEREDA, 2005)

A mandioca é símbolo nacional para a agricultura, sendo um dos produtos de maior importância e com crescimento de produção nos últimos anos. É considerada uma fonte de riqueza e renome internacional para o Brasil além de proporcionar a geração de emprego, sendo motivo de orgulho ao representar a segunda colocação no ranking de produtores mundiais, principalmente pelo fato de ser uma planta de fácil adaptabilidade e que é cultivada em mais de 80 países no mundo (Amaral, 2007).

Ainda é preciso desenvolver processos biotecnológicos que permitam a obtenção de uma maior variedade de produtos à base da mandioca e que possam ser industrializados e que diminuam a perda no campo após a colheita, aumentando seu reaproveitamento e dando origem a subprodutos agroindustriais, pois a mandioca possui elevado consumo in natura e seu aproveitamento é feito na forma de diversos tipos de farinhas, existindo a possibilidade de fornecer maior valor agregado e estimular o aumento da produção e renda para os produtores rurais (SENA et al. 2017).

Algumas características tornam a mandioca como um produto único além de ser reconhecida com alto valor econômico e cultural para o país. Por apresentar diferentes fins de uso para o seguimento industrial alimentícia, por ser fonte de carboidratos e ainda com possibilidades da extração e modificação de seu amido, pode ser empregada para a alimentação humana e animal, seja na forma in natura ou através de seus derivados (Amaral, 2007).

As cascas de mandiocas também foram caracterizadas como uma eficiente fonte de biomassa alternativa sustentável para produzir o etanol, é considerada uma fonte alternativa e promissora para a geração de energia além da valorização de seus resíduos agroindustriais por meio da otimização de processos de hidrólise e fermentação. Durante uma avaliação dos carboidratos totais foi observado a conversão de 77 % da massa inicial em glicose e a melhor condição de produção de

glicose observada na hidrólise química ocorreu ao utilizar a solução de ácido sulfúrico na concentração de 1,5 %, resultando na conversão de 68,44 % em glicose e resultou em 9,25 % de etanol (Simon, 2019).

Outra alternativa que amplia a diversidade de produtos e seus derivados é o desenvolvimento de bebidas fermentadas que apresentam elevada capacidade de industrialização, permitindo uma maior exploração das potencialidades deste tubérculo (SENA et al. 2017).

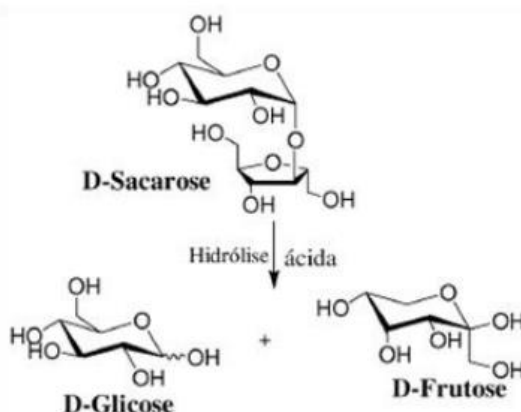
A demanda de mandioca vem crescendo a cada ano no mercado brasileiro, como também a área destinada à sua plantação, bem como a tecnologia implantada no processo de industrialização. Através de alguns experimentos, recentes e outros nem tanto, tem sido observado um aumento do leque de maior aproveitamento dos derivados de mandioca (AMARAL et al. 2007).

1.5 Hidrólise do amido

Os carboidratos presentes nos alimentos conferem os agentes de sabor doce, e agentes de escurecimento em reações carbonílicas provenientes dos carboidratos e como agentes formadores de goma, atuando na textura de alimentos. Portanto os carboidratos são moléculas encontradas de forma abundante na natureza. São constituídas principalmente por carbono, oxigênio e hidrogênio, podendo ser encontrados em sua composição nitrogênio, enxofre ou fósforo (NASCIMENTO et al. 2016).

O processo de hidrólise normalmente utiliza ácidos ou enzimas e pode ser observada na Figura 1 a seguir.

Figura 1 – Reação de hidrólise da Sacarose (Adaptado de Oliveira et al., 2009)



A hidrólise do amido faz com que a cadeia se torne menor, em função da quebra das ligações. Mesmo que aumente a dificuldade em obter açúcares redutores pela hidrólise ácida em relação à hidrólise enzimática, alternativamente a hidrólise ácida pode ser realizada de maneira mais prática e rápida, além de apresentar custos bem mais baixo na realização do processo (RIBEIRO et al., 2009; GRÄF et al. 2018).

O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA, recomenda como metodologia o uso de autoclave para a realização do processo de hidrólise em açúcares não redutores, pois a alta pressão quando combinada com a alta temperatura fornecida pela autoclave permite que o amido seja transformado em açúcares redutores apresentando-se na forma de glicose, mas os açúcares menores que se encontravam presentes na amostras, no caso da glicose e sacarose acabam sendo degradadas após esse processo (NASCIMENTO et al. 2016).

Em diferentes concentrações e com variações de temperaturas e tempos de reação nos processos de hidrólise da biomassa, a celulose é catalisada por ação de ácidos ou enzimas específicas, que são denominados de hidrólise ácida ou enzimática, (WOICIECHOWSKI et al. 2002).

Durante a preparação do mosto para ser produzido o etanol, o processo de transformação do amido em açúcar pode ser feito por meio de processo de hidrólise contínua ou descontínua (AMARAL et al. 2007).

O processo de hidrólise ácida é realizado por meio do uso de diferentes ácidos, podendo ser utilizado o sulfúrico, clorídrico, fosfórico ou nítrico, concentrados ou diluídos. É fundamental que o pH do hidrolisado seja neutralizado após a hidrólise ácida para que o meio apresente condições favoráveis para a fermentação (SILVA, 2013).

Como citado anteriormente, o amido pode ser encontrado em grãos amiláceos como é o caso do milho, sorgo, cevada, trigo, e em raízes e tubérculos de batata, batata-doce, mandioca. Esse amido pode ser quebrado em moléculas menores de açúcares fermentescíveis através do processo de hidrólise ácida ou enzimática, para ser utilizado no processo de produção de etanol (MACHADO,2006).

Apesar de serem bastante conhecidos os processos químicos de produção do etanol, o mais utilizado ainda é o processo de fermentação por ser economicamente mais viável, e essa vantagem se deve ao grande número de matérias-primas naturais que são mais baratas e se apresentam na forma açucarada e de amiláceas que podem ser empregadas (SCHMIDELL et al., 2001).

Ao analisar a hidrólise ácida e enzimática do bagaço de mandioca relacionando a eficiência de recuperação de açúcar redutor com os custos de operação, fez-se a seguinte observação em que os rendimentos do processo dos açúcares redutores recuperados do amido presente no bagaço de mandioca, em ambos os processos foram satisfatórios e semelhantes com 94,5% para a hidrólise ácida contra 97,3% para a hidrólise enzimática. Ao analisar o tempo necessário para cada processo, a hidrólise ácida se mostrou mais vantajosa do que o processo enzimático. Para um lote, a hidrólise ácida foi concluída em apenas 10 minutos, contabilizando o tempo para aquecer e resfriar o material, enquanto que a hidrólise enzimática, ao contrário, demorou 25 horas e 20 minutos, mais o tempo de aquecimento e resfriamento do material para todo o processo em batelada (WOICIECHOWSKI et al. 2002)

1.6 Uso de leveduras e o processo de fermentação

As leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) são classificadas como fungos predominantemente unicelulares e se reproduzem de forma sexuada ou assexuadamente. São capazes de realizar a fermentação alcoólica com a finalidade de produzir energia para realizarem suas atividades fisiológicas, tanto para o seu crescimento quanto para a sua reprodução, assim sendo, o etanol produzido é apenas um subproduto da fermentação (SILVA, 2013).

O etanol é obtido principalmente da fermentação de açúcares procedentes de fontes sacaríneas e fontes amiláceas. Em virtude do aumento do consumo de etanol nos últimos anos, o interesse em obter novas fontes de matérias-primas alternativas para produção desse biocombustível, tem ampliado e fortalecido as metodologias de produção (BONISSATO et al, 2015).

As leveduras de cervejaria e panificadoras e todos os outros microrganismos que são capazes de promover a fermentação alcoólica, fermentam a glicose em etanol e CO₂, esse processo ocorre em condições anaeróbias (SILVA, 2013). A fermentação pode ser afetada dependendo da escolha da cepa a ser utilizada, pelo substrato, pH, níveis de nutrientes, temperatura e conforme a concentração de oxigênio dissolvido e do dióxido de carbono presente (JONES, et al. 1981)

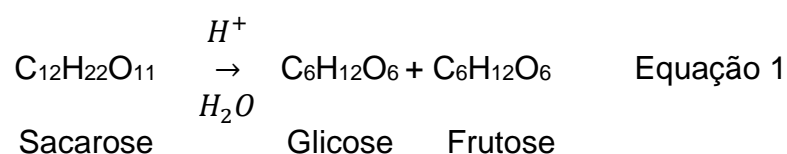
O alto teor de carboidratos podem ser encontrados nas raízes e tubérculos e se apresentam na forma de açúcares, amido e entre outros polissacarídeos que

podem ser fermentados. Esse processo fermentativo corresponde na colocação das raízes descascadas ou não, com água ou sem adição de inóculo ou suplementação de alguns tipos de nutrientes (AMARAL et al. 2007).

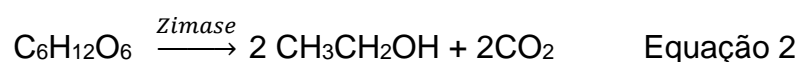
As leveduras não conseguem sobreviver em um meio que apresente mais de 25% de álcool, portanto esse álcool que é produzido pelas leveduras é o meio de defesa contra outros microrganismos, sendo que a maior parte dessas cepas naturais acabam interrompendo seu crescimento em soluções contendo etanol a 12% (SILVA, 2013).

A fermentação alcóolica pode ser representada em dois tipos de processos básicos conforme a descrição a seguir (URIAS, 2019):

Hidrólise da sacarose – a sacarose é constituída por dois monossacarídeos que estão unidos por uma ligação glicosídica. A sacarose será hidrolisada em glicose e frutose estando em meio ácido de uma reação chamada de inversão da sacarose, segundo a reação descrita na equação 1 a seguir:



Fermentação alcóolica – a levedura e outros microrganismos fermentam a glicose em etanol e CO₂, conforme a representação da reação descrita na equação 2 a seguir:



2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estimar a quantidade de etanol que pode ser produzida a partir dos açúcares obtidos a partir da hidrólise ácida com as cascas da mandioca (resíduos de fecularia).

2.2 Objetivos específicos

2.2.1 Quantificar a glicose e os açúcares totais presentes nas amostras

2.2.2.Otimizar o processo de hidrólise ácida, tendo como variantes a concentração de ácido sulfúrico, o tempo de autoclave e a granulometria das peneiras

2.2.3. Explorar o potencial da metodologia de superfície de resposta na otimização de processos de hidrólise.

3 METODOLOGIA

3.1 Preparação das amostras

Os ensaios foram realizados no Laboratório LaQuiBio (Laboratório de Química da Biomassa, Biocombustíveis e Bioenergia), pertencente ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, o qual possui equipamentos básicos para a realização do experimento.

As amostras de resíduos de fecularia (cascas de mandioca) foram submetidas em estufa para secagem por um período de 48h a 50 °C. Posteriormente foram trituradas em liquidificador industrial e tamisadas em peneiras com granulometria variando de 16, 24 e 32 mesh. Foram separados dezesseis tubos de ensaios para dar início ao processo de otimização da hidrólise ácida conforme planejamento experimental Box Behnken, no qual foram testados diferentes variáveis como as concentrações de 1%, 3% e 5% de ácido sulfúrico (H_2SO_4), granulometria das peneiras de 16, 24 e 32 (mesh) e diferentes tempos de autoclave (min.) sendo 10, 35 e 60 minutos.

Para a realização dos ensaios foram utilizados 1g de amostra seca de casca de mandioca para 10 mL (volume final) de ácido sulfúrico, com sua respectiva concentração.

Após o procedimento de autoclave, as amostras esfriaram em temperatura ambiente e foram centrifugadas. Depois o pH das amostras foram ajustados para 4,5 a 5 com carbonato de cálcio saturado.

A matriz do delineamento do experimento para a otimização da hidrólise

encontra-se na tabela 1, a seguir.

Tabela 1. Matriz do delineamento para otimização da hidrólise ácida.

Ensaio	Variáveis decodificadas			Variáveis codificadas		
	H ₂ SO ₄ (% mol/L)	Tempo de autoclave (min.)	Granulometria (mesh)	Delineamento		
1	1	10	24	-1	-1	0
2	5	10	24	1	-1	0
3	1	60	24	-1	1	0
4	5	60	24	1	1	0
5	1	35	16	-1	0	-1
6	5	35	16	1	0	-1
7	1	35	32	-1	0	1
8	5	35	32	1	0	1
9	3	10	16	0	-1	-1
10	3	60	16	0	1	-1
11	3	10	32	0	-1	1
12	3	60	32	0	1	1
13	3	35	24	0	0	0
14	3	35	24	0	0	0
15	3	35	24	0	0	0

Fonte: o próprio autor

As variáveis do experimento realizado se apresentam na tabela 2.

Tabela 2. Níveis codificados (-1,0,1) do delineamento em esquema fatorial Box-Behnken para as variáveis concentração de ácido sulfúrico, tempo de autoclavagem, e por mesh das peneiras.

Variável	Níveis das variáveis		
	-1	0	1
Concentração de H ₂ SO ₄ (%)	1	3	5
Tempo de autoclave (min.)	10	35	60
Mesh da peneira (mm)	16	24	32

Fonte: o próprio autor

3.2 Determinação quantitativa de glicose – açúcares redutores

Para a determinação de açúcares redutores foi utilizado o método DNS. Determinação do teor de glicose: Método DNS (ácido 3,5- dinitrosalicílico) – (MALDONADE, 2013). O método DNS é baseado na Técnica de Espectrofotometria UV-Vis.

Neste método, os açúcares redutores formam enedióis que cedem elétrons

para reduzir o reagente 3,5- dinitrosalicílico à 3-amino-5-nitrosalicilato, produzindo uma coloração alaranjada que será mais intensa quanto maior for a concentração de açúcares redutores presentes no meio de reação de óxido-redução.

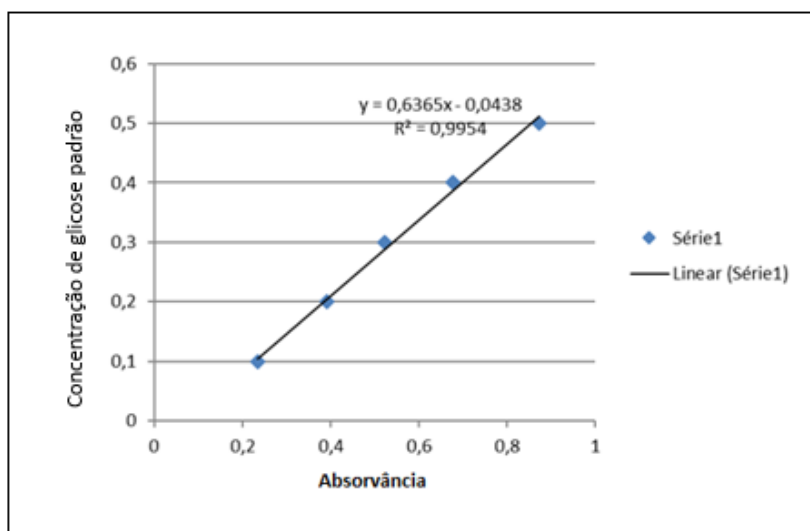
Tabela 3. Ensaio para curva de calibração do método de DNS.

Curva de calibração					
Tubos	Glucose (1mg/ml)	H ₂ O destilada	DNS	b.m. 100°C 10 min.	H ₂ O dest.
1	0,0 mL	1,0 mL	1 mL		6,0 mL
2	0,1 mL	0,9 mL	1 mL		6,0 mL
3	0,2 mL	0,8 mL	1 mL	Resfriar	6,0 mL
4	0,3 mL	0,7 mL	1 mL		6,0 mL
5	0,4 mL	0,6 mL	1 mL		6,0 mL
6	0,5 mL	0,5 mL	1 mL		6,0 mL

Fonte: O próprio autor

As amostras para a curva de calibração DNS foram homogeneizadas e lidos em espectrofotômetros em 540 nm (Gráfico 1).

Gráfico 1. Curva de calibração DNS realizada para análises com a casca de mandioca.



Para realizar a dosagem de glicose as amostras precisaram ser diluídas em 20 vezes. Em seguida, foram pipetado 0,5 mL de amostra no tubo de ensaio e adicionado

0,5 mL de água e em cada tubo foi adicionado 1 mL do reagente de DNS, e fervido em banho-maria por 5 minutos a 100 °C, após o resfriamento foram adicionados 6 mL de H_2O destilada. Posteriormente as amostras foram homogeneizadas e sua leitura realizada em espectrofotômetro em 540 nm. O Cálculo da concentração foi baseado na diluição realizada.

3.3 Determinação quantitativa de açúcares totais

Para a determinação quantitativa de açúcares totais foi seguido conforme o Método do Fenol Sulfúrico (DUBOIS, 1956). Esse método é baseado na determinação de açúcares simples, como os polissacarídeos e seus derivados, inclui os metil-ésteres com grupos redutores livres. Após a desidratação dos mesmos pelo ácido sulfúrico e sequente complexação dos produtos resultantes com o fenol. Assim ocorre a mudança de cor da solução que pode ser medida na região do visível e é proporcional à quantidade de açúcares que se apresentam na amostra. Essa reação é sensível e de cor estável.

Os teores de açúcares totais puderam ser determinados pela espectrofotometria em um comprimento de onda de 490nm e também utilizando-se de uma curva padrão de glicose (1%) de intervalo de 10 a 90mg (SILVA et al. 2003).

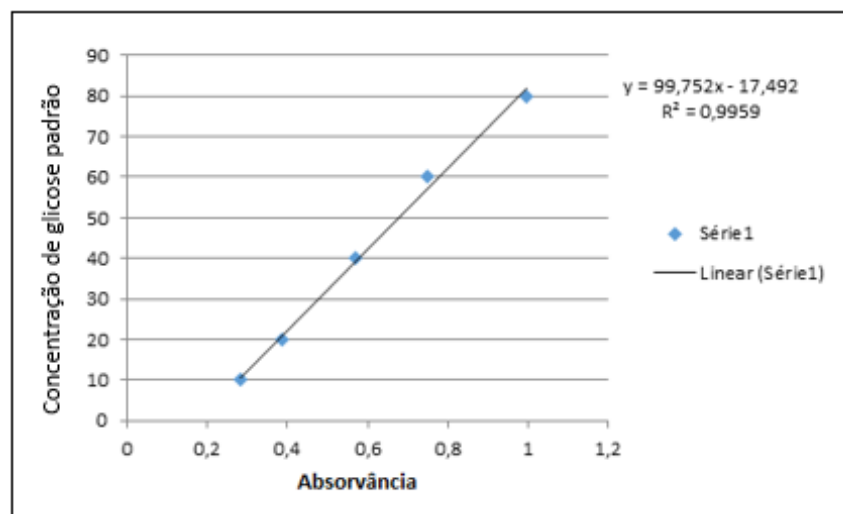
A curva de calibração foi realizada conforme a tabela 4, a seguir.

Tabela 4. Ensaio para curva de calibração do método do fenol sulfúrico.

Curva de calibração						
Tubo	Padrão 100 µg/mL(mL)	H ₂ O destilada (mL)	Solução de fenol 5% (mL)	Ácido sulfúrico concentrado(mL)	Tempo de 20 min.	[] µg/ml
B	-	0,5	0,5	2,5		0
1	0,1	0,4	0,5	2,5	Repouso	20
2	0,2	0,3	0,5	2,5		40
3	0,3	0,2	0,5	2,5		60
4	0,4	0,1	0,5	2,5		80
5	0,5	-	0,5	2,5		100

As amostras foram homogeneizadas para a realização da curva de calibração e posteriormente foram lidos em espectrofotômetro em 490 nm, observado no gráfico 2 a seguir.

Gráfico 2. Curva de calibração fenol sulfúrico realizada para análises com a casca de mandioca.



Em cada tudo de ensaio foram pipetados 0,5 mL de amostra, e em seguida foram adicionados 0,5 mL de solução de fenol 5% e 2,5 mL de ácido sulfúrico concentrado em um único jato, deixado em repouso por 20 minutos. Para a dosagem de açúcares totais presentes nas amostras, foram feitas a diluição das amostras em 140 vezes. Após a homogeneizaçãodas amostras foram realizadas a leitura em espectrofotômetro em 490 nm. Os cálculos das concentrações foram feitos considerando a diluição realizada. Este determinou a quantidade de açúcares totais nas cascas de mandioca e os resultados obtidos estão na tabela a seguir.

Tabela 5. Valores de concentração de açúcares totais na casca de mandioca.

Amostra	ABS	Açúcares totais (ug/ml)	Açúcares totais (ug/diluição)	Açúcares totais (mg/g)	Concentração %
1	0,578	40,164656	401646,56	401,6	40,2
2	0,65	47,3468	473468	473,5	47,3
3	0,644	46,748288	467482,88	467,5	46,7
4	0,872	69,491744	694917,44	694,9	69,5
5	0,878	70,090256	700902,56	700,9	70,1
6	0,66	48,34432	483443,2	483,4	48,3
7	0,833	65,601416	656014,16	656,0	65,6
8	0,842	66,499184	664991,84	665,0	66,5
9	0,59	41,36168	413616,8	413,6	41,4
10	0,814	63,706128	637061,28	637,1	63,7
11	0,807	63,007864	630078,64	630,1	63,0
12	0,763	58,618776	586187,76	586,2	58,6
13	0,743	56,623736	566237,36	566,2	56,6
14	0,754	57,721008	577210,08	577,2	57,7
15	0,546	36,972592	369725,92	369,7	37,0

Fonte: o próprio autor

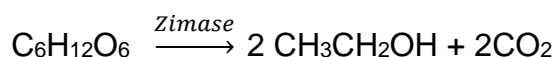
3.4 Delineamento Experimental

Inicialmente o experimento foi conduzido no laboratório LaQuiBio – Laboratório de Química da Biomassa, Biocombustíveis e Bioenergia da Universidade Estadual de Londrina para a obtenção de resultados referentes a presença das concentrações de glicose e açúcares totais nas amostras de cascas de mandioca, o qual foi utilizado o delineamento experimental recomendado por Box-Benken para otimizar a hidrólise ácida e analisar as condições favoráveis para a realização do processo de fermentação alcóolica, utilizando as amostras das cascas de mandioca para a obtenção de etanol.

Na etapa seguinte a variável independente (X_1 , X_2 e X_3) foram transformadas respectivamente em variáveis codificadas (x_1 , x_2 e x_3) e também foi utilizado o software Statistica para a estimativa de obtenção de etanol (STATISTICA v.2018.12.4, 2007).

3.5 Estimação do teor de álcool

A estimacão do teor de álcool foi realizada considerando a reaçao de fermentacão da glicose tendo como base a reaçao química representada a seguir:



4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A fase do pré-tratamento é considerada uma das etapas mais importante para a conversão da biomassa em açúcares fermentescíveis para a obtenção de etanol por se tratar de uma etapa em que se busca garantir uma maior eficiência e diminuicão dos custos de produçao (MARTINEZ, 2016).

Nessa etapa de obtençao da glicose presente nas amostras das cascas de mandioca foram determinadas a partir da metodologia do DSN (ácido 3,5-dinitrosalicílico).

Os resultados obtidos podem ser observados na representacão da tabela 6 que se encontra a seguir, o qual mostra o resultados obtido dos valores estimados da concentraçao de álcool em miligramas de álcool por grama de matéria seca.

Tabela 6. Valores de concentração de glicose na casca da mandioca e concentração estimada de álcool.

Amostra	Glicose (mg/g de casca de mandioca)	Concentração de álcool (mg/g)
1	56,8	29,03
2	166,9	85,30
3	235,6	120,42
4	195,5	99,92
5	77,8	39,76
6	138,2	70,64
7	202,5	103,50
8	259,8	132,79
9	121,1	61,90
10	145,2	74,21
11	224,8	114,90
12	169,4	86,58
13	225,4	115,20
14	180,2	100,42
15	225,4	111,98

Fonte: o próprio autor

As maiores concentrações de glicose e de álcool foram obtidas nos ensaios 3 e 8 o que indicou que o aumento na concentração do ácido sulfúrico diminui o tempo de hidrólise da casca de mandioca. O modelo quadrático para a produção de etanol, em mg/g, contendo as variáveis independentes codificadas, onde os coeficientes de regressão foram obtidos a partir da equação matricial $\beta = (A^T A)^{-1} A^T B$ onde A é a matriz do delineamento contendo os termos lineares, quadráticos e de interação e B é o vetor resposta. Na equação 3 resultante, onde os termos significativos em nível de 5% estão representados por asteriscos, Y representa o valor estimado da produção de etanol e os valores de x_i representam, respectivamente, a concentração de H_2SO_4 utilizada (x_1), o tempo de autoclave, em minutos (x_2) e a malha da peneira utilizada (x_3). Por apresentar um valor de $p=0,93$ o termo entre x_1x_3 foi retirado da equação preditiva. Os termos lineares influenciam positivamente no aumento da concentração de álcool sendo que os termos quadráticos e de interação influenciam negativamente indicando um certo antagonismo.

$$Y = 109,20^* + 11,99^* x_1 + 11,25 x_2 + 23,91^* x_3 - 11,63 x_1^2 - 13,90 x_2^2 - 10,90 x_3^2 - 19,19^* x_1x_2 - 10,15 x_2x_3 \dots\dots\dots Eq. 3$$

Os termos não significativos que estão presentes no modelo apresentaram a estatística p variando de $0,05 \leq p \leq 0,12$, valores muito próximos de 0,05. Além disso,

o valor do coeficiente de determinação R^2 obtido foi de 0,80 que, segundo Joglekar & May (1987), para obter um bom ajustamento do modelo aos dados experimentais, o valor de R^2 precisa ser igual ou superior a 0,80. Em adição, a análise de variância, representada na Tabela 7 a seguir, pode ser analisado sem o termo de interação entre as variáveis x_1 e x_3 que são as menos significativas, o qual mostrou que a regressão é significativa, em nível de 5% pois o valor do F calculado foi maior que o valor do F tabelado e o valor do desvio da regressão foi considerado não significativo no mesmo nível de significância o que reforça a qualidade do modelo matemático obtido.

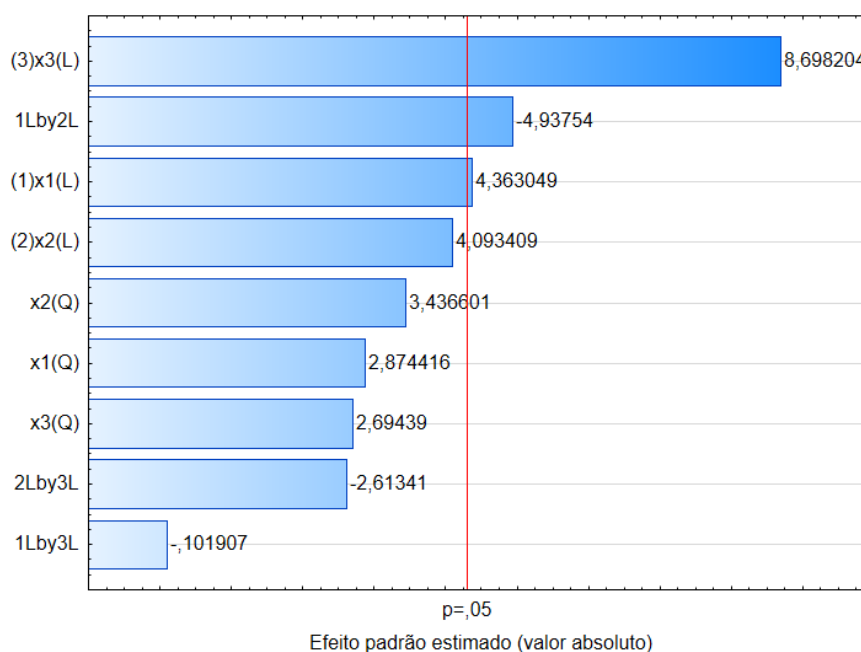
Tabela 7. Análise de variância da produção de etanol

	G.L.	S.Q.	Q.M.	F calc.	F tab.
Regressão	8	10057,19	1257,15	20,80 ^(S)	19,37
Desvio	4	2393,26	598,32	9,90 ^(NS)	19,25
Erro puro	2	120,87	60,44		
Total	14	12571,32			

(S) significativo em nível de 5% e (NS) não significativo em nível de 5%

O gráfico de Pareto, representado na Figura 2 a seguir, contém todos os termos, mostrando as variáveis mais significativas na construção do modelo quadrático.

Figura 2. Gráfico de Pareto mostrando as variáveis do modelo mais significativas.



Na Figura 2 os números em frente ao retângulo representam os valores do teste t. Ele mostra que a granulometria ou o tamanho da malha e a concentração de ácido sulfúrico, nessa ordem, são as variáveis que mais influenciaram o processo de obtenção de açúcares redutores e, conseqüentemente, a maior produção de etanol.

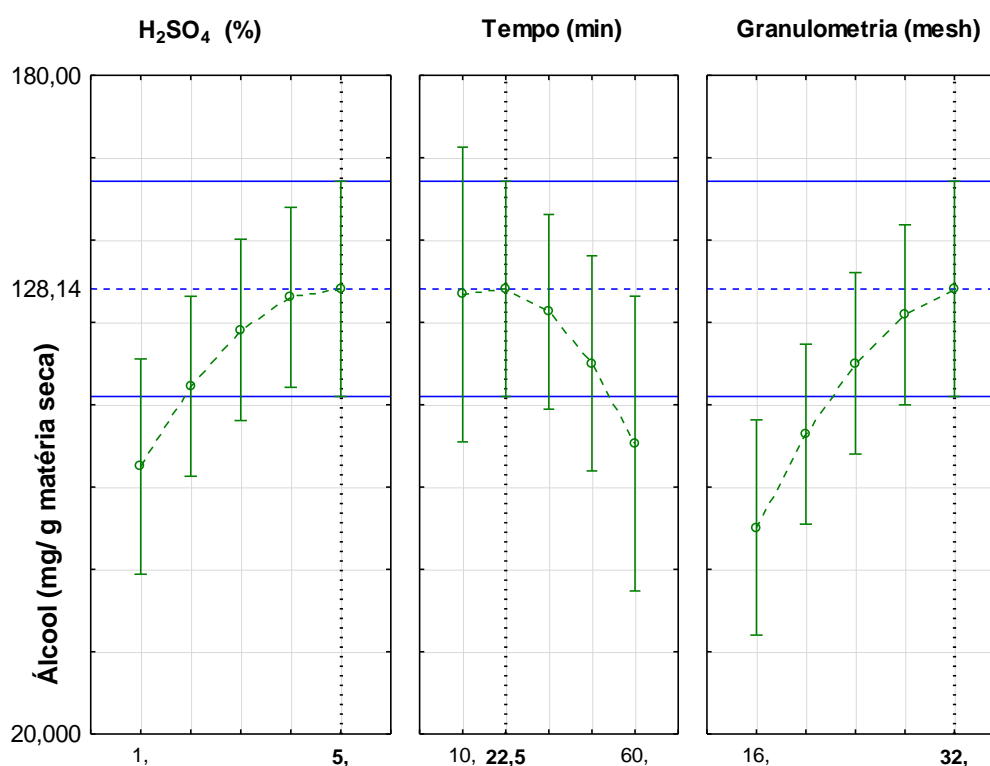
Ele também mostra que a interação entre essas variáveis não é importante podendo ser desconsiderada no modelo matemático obtido.

A Figura 3 a seguir, mostra a otimização das diferentes proporções da concentração de ácido sulfúrico, tempo de hidrólise e granulometria utilizada levando-se em consideração a maximização da concentração de etanol.

A otimização mostra que a aplicação de 5% de ácido sulfúrico, de 10 a 22,5 minutos e uma granulometria de 32 mesh produzem 128,14 mg de álcool por 1 grama de matéria seca de casca de mandioca.

A mesma figura mostra que o aumento da concentração de ácido reduz o tempo de hidrólise e que um aumento da granulometria favorece a produção de glicose, conseqüentemente um aumento na produção de álcool.

Figura 3. Otimização dos Parâmetros desejáveis para pontos ótimos de trabalho de porcentagem (%) ácido sulfúrico, tempo de autoclavagem (min.) e por mesh da peneira na obtenção de álcool.



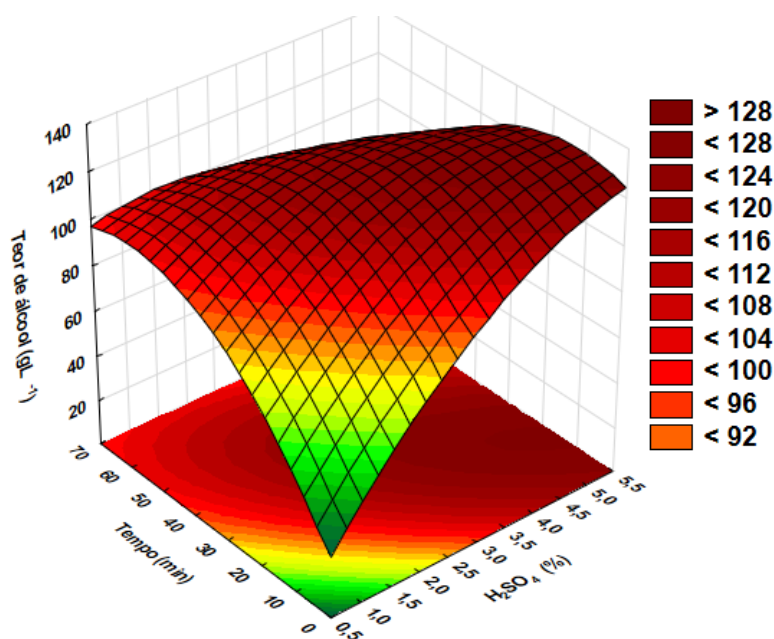
Uma região de contorno é a projeção de uma superfície tridimensional em um plano bidimensional. Os valores da superfície ajustada, em termos da variável resposta, podem ser representados por linhas de vários tons de cor em um gráfico contendo as variáveis independentes. Ao lado dele temos as respostas das variáveis dependentes, que variam de um valor mínimo a um valor máximo (CHENDYNSKI *et al.*, 2020; HILL & LEWICKI, 2006).

As superfícies de resposta obtidas por meio do modelo matemático (Eq. 3), para o teor alcoólico em relação a combinação binária das variáveis independentes, são mostradas nas figuras 4, 5 e 6.

A Figura 4 foi obtida fixando-se a granulometria em 32 mesh que, de acordo com a Figura 3, representa o seu valor ótimo e podemos observar que o aumento na concentração de ácido reduz o tempo de hidrólise.

Em virtude do amido não ser facilmente fermentado por leveduras, o processo de hidrólise é imprescindível, pois nesse processo os biopolímeros que constituem os grânulos de amido rompe as ligações glicosídicas, dando origem a dextrinas, maltose e glicose, que possuem cadeias mais curtas (SILVA, 2019).

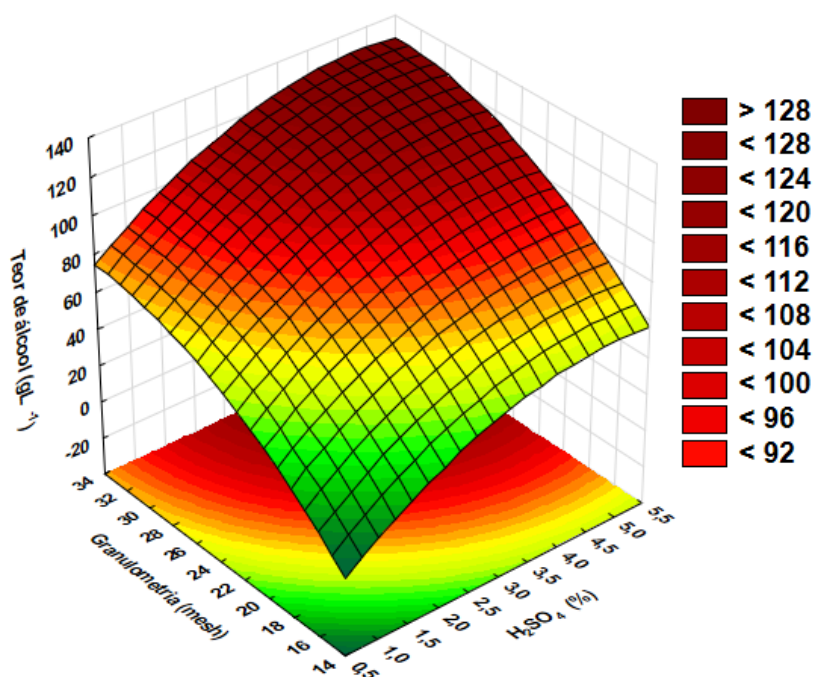
FIGURA 4. Superfície de resposta para produção de álcool fixando-se a granulometria em 32 mesh.



Em seguida está representada a Figura 5 que foi obtida fixando-se o tempo de hidrólise em 22,5 minutos e que, de acordo com a Figura 3, representa o seu valor ótimo.

Podemos observar que quanto maior a granulometria da amostra de casca de mandioca maior será a concentração de ácido sulfúrico para promover a hidrólise com aumento de do teor de glicose e, conseqüentemente um aumento na produção de álcool.

FIGURA 5. Superfície de resposta para produção de álcool fixando-se o tempo de hidrólise em 22,5 minutos.



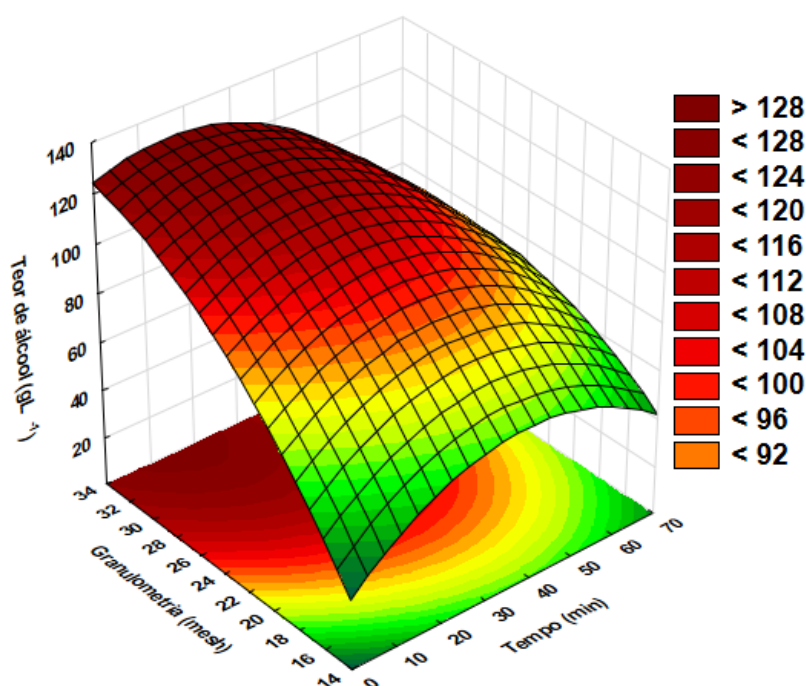
Cabral et al. (2016) utilizou H₂SO₄ a 2% durante 96 horas para realizar a hidrólise ácida, e pode constatar que o método ácido de hidrólise sem aquecimento em autoclave são extremamente demorados e de baixa eficiência na liberação de açúcares fermentescíveis, não sendo viáveis a nível industrial.

Loureiro et al. (2020), pode inferir que a hidrólise dos resíduos de beneficiamento da mandioca (cascas, entrecasca e pontas) quando utilizado ácido sulfúrico na concentração de 0,25 % por um período de 2 horas de aquecimento a 120° foi eficaz na liberação de açúcares fermentescíveis, resultando em (58,25 g/L), que foram utilizados posteriormente como substrato fermentativo e se mostrou como um processo viável mesmo com uma concentração baixa de ácido.

A Figura 6 foi obtida fixando-se a concentração de ácido em 5 % que, de acordo com a Figura 3, representa o seu valor ótimo. Podemos observar que nessa concentração de ácido, quanto maior a granulometria da amostra de casca de mandioca menor será o tempo necessário para completar o processo de hidrólise e,

conseqüentemente um aumento na produção de álcool.

Figura 6. Superfície de resposta para produção de álcool fixando-se a concentração do ácido sulfúrico em 5 %.



Zenatti (2015) relatou em seu trabalho que as variáveis independentes proporcionaram maior influência na conversão de açúcares redutores, sendo que as variáveis tempo e temperatura resultaram em uma influência mais significativa quando atingido a temperatura de 140° C por um período de tempo de 45 minutos e com a concentração de ácido sulfúrico de 0,10 mol.L⁻¹ obteve a conversão de açúcares em 99,98 %.

CONCLUSÃO

Podemos concluir que as cascas de mandioca, que normalmente são resíduos de produção das fecularias podem ser utilizadas como fonte de biomassa amilácea para a produção de biocombustível etanol, além de contribuírem com as políticas ambientais e gerar valor agregado aos subprodutos, incentivando o funcionamento de biorefinarias de pequeno ou de grande porte.

O resultado obtido na otimização do processo de hidrólise ácida, tendo como variantes a concentração de ácido sulfúrico, o tempo de autoclave e o mesh da peneira para a casca de mandioca apresentaram melhor resultado de ponto ótimo com

solução de 5% de ácido sulfúrico, peneira de 32 mesh e tendo 22,5 minutos de autoclavagem. Pode-se estimar uma produção de 128,14mg de álcool por 1g de matéria seca de casca de mandioca.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, Lucia do; JAIGOBIND, Allan George A.; JAISINGH, **Sammay** **Processamento da mandioca Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR** 8/3/2007

AZHAR, S.H.M.; ABDULLA, R.; JAMBO, S.A.; MARBAWI, H.; GANSAU, J.A.; FAIK, A.A.M.R.; KENNETH, F. Yeasts in sustainable bioethanol production: A review, **Biochemistry and Biophysics Reports**, Volume 10, July, Pages 52-61, 2017.

BARCELOS, M. Políticas de Biocombustíveis no Brasil: Imagens e Empreendedores no Processo de Definição da Agenda do Programa Nacional do Álcool – PROAICOOOL. **Revista Latino-Americana de Relações Internacionais**. Rio Grande do Sul. V. 3, n. 1 p. 12-26. Jan-Abril 2021. ISSN 2596-1314

BASTOS, Valéria Delgado. **Etanol, alcoolquímica e biorrefinaria**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 25, p. 5-38, mar. 2007.

BONISSATTO, R. C.; SILVA, D. J.; ALMEIDA, J. M.; RODRIGUES, F. A.; RESENDE, S. T. MENDONÇA NETO, A. B. Processo de produção de etanol a partir da hidrólise ácida de biomassas lignocelulósicas. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2. p. 1–8, 2015.

CABRAL, Ágata S., FERREIRA, J., TRINCA, N. R. R., & GARCIA-CRUZ, C. H. (2016). Hidrolisada casca de mandioca (*Manihot esculenta* crantz) em diferentes tempos de tratamento e concentrações ácidas para a obtenção de açúcares fermentescíveis. **Anais do fórum de iniciação científica do unifunec**, 6(6). Recuperado de <https://seer.unifunec.edu.br/index.php/forum/article/view/2094>

CARVALHO. J. O. M ; CEREDA. M. P. **Subprodutos da mandioca – composição dos resíduos sólidos**. Rondônia: Embrapa, 2005.

CEREDA, M. P. **Tuberosas e a produção de agroenergia** – Centro de Tecnologia e Análise do Agronegócio, Universidade Católica Don Bosco, Anais do CONBIEN Uberlândia, M.G, Brasil, 2008.

CHENDYNSKI, L. T.; CORDEIRO, T.; MESSIAS, G. B.; MANTOVANI, A. C. G.; SPACINO, K. R.; ZERAIK, M. L.; BORSATO, D. Evaluation and application of extracts of rosemary leaves, araçá pulp and peel of bacuri in the inhibition of the oxidation reaction of biodiesel. ; *Fuel* **2020**, 261, 116379.;

CLEIN, C. A agroindústria canvieira e as políticas governamentais: da subvenção à desregulamentação. **Braz. J. of Develop.**, Curitiba, v. 5, n. 8, p. 12364-12381 aug. 2019 ISSN 2525-8761 DOI:10.34117/bjdv5n8-081

CONAB – **Companhia Nacional de Abastecimento. País confirma recorde na produção de etanol: 35,6 bilhões de litros na safra 2019/20.** Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/3342-pais-confirma-recorde-historico-na-producao-de-etanol-35-6-bilhoes-de-litros-na-safra-2019-20>>. Acesso em: 27 de jun 2020.

CRUZ, MRM; BORZANI, W. **Revista Brasil Technology**, 1980

CRUZ, M.L; RAMINHO, M.L.F; CASTRO, A.L.M.; GUIDINI, C.Z; RESENDE, M.M de; RIBEIRO, E.J.. Estudo da influência da Temperatura na Resistência ao Etanol da Levedura *Saccharomyces cerevisiae* Y904. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2014.

DUBOIS, N.; Gilles, K.A.; HAMILTON, J.K.; REBERS B.A and SMITH, F. – Colorimetric Method Determination of Sugars and Substances. *Anal. Chem.* V.23, p. 350-356, 1956.

EPE – **Empresa de Pesquisa Energética. Fontes de Energia.** Disponível em <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/fontes-de-energia#FONTES-RENOVAVEIS>>. Acesso em: 13 de fev de 2020)

FRANCO, C. M. L. et al. Propriedades do Amido. In: **Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas**, Propriedades Gerais do Amido Campinas: Fundação Cargill, 2001. v. 1.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e Energia. **Quim. Nova**, Vol. 21, n. 3, 582-587, 2009

GOLDEMBERG, J. Atualidade e perspectiva no uso de biomassa para geração de energia. **Revista Virtual Química**, Vol.9, n.1, p. 15-28 Jan-Fev 2017. ISSN 1984-6835

GRÄF, W. M.; FRIEDEIN, J. F.; SENGGER, C. C. D; MARTINS, G. L.; ZIZEMER, V. A. S.; KOZLOSKI. **Determinação do teor de amido em alimentos por hidrólise.** . In: 55º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Zootecnia, 2018, GoiâniaGO. Zootecnia-Brasil. Goiânia-GO: Centro de Convenções da PUC-GO, 2018. Disponível em: < <http://www.adaltech.com.br/anais/zootecnia2018/resumos/trab-1333.pdf>>. Acesso em: 25 de julho de 2021.

GU, H., PATTON, D. and Corporation, C. (2019) ‘**China set to triple its ethanol production capacity: government researcher**’, Reuters, pp. 2019–2021. Disponível em: <<https://www.reuters.com/article/us-china-ethanol/china-set-to-triple-its-ethanolproduction-capacity-government-researcher-idUSKBN1OA0FH>>. Acesso em: 22 de out de 2019.

HILL, T.; LEWICKI, P.; *Statistics: methods and applications: a comprehensive reference for science, industry, and data mining*; StatSoft, Inc., 2006.

JOGLEKAR, A.M.; MAY, A.T. Product excellence through design of experiments. *Cereal Foods Word.*, v.32, n.12, p.854-868, 1987.

JONES, R. P.; PAMMENT, N.; GREENFIELD, P. F. Alcohol Fermentation By YeastsThe Effect of Environmental And Other Variables. **Process Biochemistry**, v. 16, n. 3, p. 42-49, 1981.

LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S. Isolamento e caracterização do amido de mandiocinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). *Revista Raízes e Amidos Tropicais*, Botucatu, v. 4, p. 1-13, 2008. Disponível em: <<http://energia.fca.unesp.br/index.php/rat/article/view/1148/479>>.

LOUREIRO, A. C.; SOARES, J. V. S.; CHAAR, J. S.; HIDALGO, A. F.; SOUZA, L. S. S.; PEREIRA, A. M.; Avaliação do potencial dos resíduos (casca, entrecasca e pontas) do beneficiamento da mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) para a produção de bioetanol utilizando hidrólise ácida. **Braz. Ap. Sci. Rev.**, Curitiba, v. 4, n. 2, p. 606-620 mar/abr.2020 ISSN 2595-3621

MACHADO, C.N.M.; ABREU, F.R. Produção de álcool combustível a partir de carboidratos. **Revista de Política Agrícola**. Ano XV, Nº 3 p 64-78, 2006.

MALDONADE, I. R.; CARVALHO, P. G. B. de; FERREIRA, N. A. Protocolo para determinação de açúcares totais em hortaliças pelo método de DNS. **Embrapa Agroindústria de Alimentos**, Brasília, 2013.

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.

MENEZES, T.J.B. Etanol o combustível do Brasil. São Paulo: **Agronômica Ceres**, 229 p, 1980.

MENEZES, J. F. S.; SANTOS, R. G.; SANTANA, T. S. S.; SILVA, A. M. S. P.; BARBOSA, J. G. S. Avaliação e monitoramento do teor de etanol em gasolina comum nos postos de gasolina do Município de Amargosa - BA, via teste da proveta e marcador de combustível do tipo $[Eu(\beta\text{-dicetona})_3.(H_2O)_2]$. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v.7, n.4, p.35704-35721, apr 2021. ISSN: 2525-8761

NASCIMENTO, M. V. F. et al. OTIMIZAÇÃO DA HIDRÓLISE ÁCIDA DE AMIDO POR ULTRASSOM E REFLUXO. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, [S.l.], v. 34, n. 1, oct. 2016. ISSN 19839774. Available at: <<https://revistas.ufpr.br/alimentos/article/view/48973/29446>>. Date accessed: 25 julho. 2021. doi:<http://dx.doi.org/10.5380/cep.v34i1.48973>.

NITSCH, M. O programa de biocombustíveis proalcool no contexto da estratégia energética brasileira. **Brazilian Journal of Political Economy**. 11, 2 (Apr. 1991).

OLIVEIRA, P. S. M. et al. Utilização do d-manitol em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 441-452, 2009. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/tVSyPKT86BxvhG6bHTj6gHD/?lang=pt#>>. Acesso em 09 de fevereiro de 2022.

PACHECO, F. **Energias Renováveis: breves conceitos**. **Conjuntura de Planejamento**, Salvador: SEI, n 149, p.4-11, Outubro, 2006.

RIBEIRO, N.; GODINHO, A. M.M.; MARQUES, T.A. **Produção de Glicose a partir do amido da Batata-Doce por Hidrólise Ácida**. Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão, Presidente Prudente, 2009.

ROCHA, Thaís Souza; Demiate, Ivo Mottin; Franco, Célia Maria Landi. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). *Food Science and Technology* (Campinas). Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 28, n. 3, p. 620-628, 2008. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/28129>>.

SCHMIDELL, W.; LIMA, U.S.; AQUARIBE, E. & BORZANI, W. *Biotecnologia Industrial: Engenharia Bioquímica*, v. 2. (2001) São Paulo: **Editora Edgard Blucher**, 1 edição. 541 p.

SCHUTTE, G. R.; BARROS, P. S. A Geopolítica do etanol. *Boletim de Economia e Política Internacional - IPEA*, n. 1, p. 33–43, jan. 2010.

SHIKIDA, P. F. A.; BACHA, J. C. C. Evolução da agroindústria canavieira brasileira de 1975 a 1995. **Revista Brasileira de Economia**, Rio de Janeiro 53(1):69-9 JAN.fMAR. 1999. Disponível em: <http://bibliotecadigital.fgv.br/ojs/index.php/rbe/%20article/viewFile/746/1740>. Acesso em: 02 de ago. de 2019.

SENA, H. C; PIRES, H. A.; SILVA, B. W. A.; MELO, L. S.; SANTOS, L. C.; CASTRAVECHI, J. M. **Fermentado de mandioca (manihot esculenta Crantz): Características físico-químicas e Sensoriais dos processos de desenvolvimento de bebida alcoólica tipicamente brasileira**. In: Magnoni Jr L. JC na escola ciência, tecnologia e sociedade: mobilizar o conhecimento para alimentar o Brasil. 2ª ed. São Paulo: Centro Paula Souza; 2017. p.338-351

SILVA, I. B. Potencialidades energéticas provenientes dos resíduos da mandioca (*Manihot Esculenta Crantz*). João Pessoa, 2019. 65 f.

SILVA, Moacir Epifânio da. **Estudo de pré-tratamento e hidrólise ácida do bagaço do pedúnculo de caju para a produção de bioetanol hidratado de segunda geração** / Moacir Epifânio da Silva. — Campina Grande, 2013. 105 f.

SILVA, Roberto do Nascimento et al. Comparação de métodos para a determinação de açúcares redutores e totais em mel. **Food Science and Technology**, v. 23, n. 3, p. 337-341, 2003. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612003000300007>.

SILVEIRA, M.A **Álcool Combustível** - Série Indústria em Perspectiva, Batata-doce: Uma Nova Alternativa para a Produção de Etanol, v, 1, p, 109-122, Brasília 2008

SIMON, M. O.; GASSEN, M. JULICH, J.; HOELTZ, M.; SCHNEIDER, R. C. S. Produção de etanol a partir de resíduos de mandioca. Seminário de Iniciação Científica 2019: **XXV Seminário de Iniciação Científica** – 198. Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC. Disponível em: <<https://online.unisc.br/acadnet/anais/index.php/semic/article/view/19874>>. Acesso em: março de 2020

Statistica Software for windows, version 2018/13.4; Tulsa, OK, USA, 2007.

TEODORO, M. A. ; OLIVEIRA, J. A. de ; NOTICE, J. Formação e desenvolvimento do setor sucroenergético: do Proálcool à tentativa de transição energética. In: XI Encontro Nacional da Associação de Pós-Graduação e Pesquisa em Geografia, 2015,

Presidente Prudente. **Anais do XI Encontro Nacional da ANPEGE**. Dourados: UFGD Editora, 2015. p. 1238-1249.

UDOP – **União Nacional da Bioenergia. Aumento da importação de etanol preocupa União Européia.** Disponível em: <<https://www.udop.com.br/noticia/2020/11/19/aumento-da-importacao-de-etanol-preocupa-eu.html>>. Acesso em: 25 nov de 2020.

URIAS, C. F. O. **Obtenção de etanol a partir de cascas de banana e abacaxi e de caroço de manga**. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, 2019.

VIDAL, F. **Produção e mercado de etanol. Banco do Nordeste**. Caderno Setorial. Ano 5. n.121 julho de 2020. Disponível em: <https://www.bnb.gov.br/documents/80223/6888601/2020_CDS_121.pdf/9ab6ae84-a1f1-2fa5-0c0f-837553f9879f>. Acesso em: 03 de maio de 2021.

WOICIECHOWSKI, Adenise Lorenci et al. Acid and enzymatic hydrolysis to recover reducing sugars from cassava bagasse: an economic study. **Brazilian Archives of Biology and Technology** [online]. 2002, v. 45, n. 3 [Accessed 25 de julho 2021] , pp. 393-400. Available from: <<https://doi.org/10.1590/S1516-89132002000300018>>. Epub 23 Oct 2002. ISSN 1678-4324. <<https://doi.org/10.1590/S1516-89132002000300018>>.

ZENATTI, Dilcemara Cristina et al. QUANTIFICAÇÃO DE AÇÚCARES REDUTORES EM HIDROLISADO DO BAGAÇO DA MANDIOCA PARA USO NA PRODUÇÃO DE METANO. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental*, [S.l.], v. 4, p. 616-627, dez. 2015. ISSN 2238-8753.