DOUGLAS SANTOS DE OLIVEIRA

Otimização no processo de hidrólise ácida dos tubérculos da erva daninha *Cyperus esculentus* visando a obtenção de etanol.

MESTRADO EM BIOENERGIA

GUARAPUAVA-PR

2016

DOUGLAS SANTOS DE OLIVEIRA

Otimização no processo de hidrólise ácida dos tubérculos da erva daninha *Cyperus esculentus* visando a obtenção de etanol

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Cynthia Beatriz Furstenberger
Orientadora

Prof. Dr. Paulo Rogerio Pinto Rodrigues
Co-Orientador

GUARAPUAVA-PR
2016

Dedicatória

Primeiramente a Deus e aos meus pais
José Antunes de Oliveira e Vilma Santos de Oliveira
que mais uma vez me apoiaram e me
ajudam nos momentos de dificuldade.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus por ele ter me dado força e fé para concretizar mais um sonho na minha vida

Agradeço a professora Cynthia Beatriz Furstenberger pela amizade, compreensão e por me ajudar com seus conhecimentos no andamento deste trabalho.

Agradeço ao professor Paulo Rogério Pinto Rodrigues pela dedicação em passar seus conhecimentos, pela amizade, companheirismo, incentivo, paciência com as minhas dificuldades. Muito Obrigado!

À minha família a qual eu amo que me apoia em todos os momentos e me incentiva a realizar meus sonhos ocupando o lugar mais importante na minha vida. Ao meu pai José minha mãe Vilma e meu irmão Wagner. Obrigado por todo incentivo, preocupação e dedicação.

À Marina Boava que me ajudou desde o início deste trabalho e mostrou não apenas ser uma ótima aluna de Iniciação cientifica mais também uma grande parceira em todos os momentos que trabalhamos juntos. Obrigado mesmo!

A minha namorada Fernanda Bertella que me ajuda em tomar as melhores decisões e me apoia sempre em todos os momentos. Agradeço pelo carinho, dedicação e paciência. Obrigado Fer! Também gostaria de agradecer a toda a família Bertella por todo o carinho.

Ao meus amigos Guilherme Turcatel e Guilherme Arielo por me ajudarem diretamente desenvolvimento deste trabalho.

Ao André Gallina e a Simone que disponibilizaram os dados de suas dissertações para o complemento deste trabalho.

Ao Douglas Kais da Silva pela amizade desenvolvida em todos estes anos e a todo o pessoal da INTEG/DICAN/NOVATEC.

Ao meus amigos(as) Aline Viomar, Paulo Vitor e toda a galera do GPEL.

Aos meus amigos(as) de Itapeva/SP Joelmir, Pedro, Léo, Ana, Vinicius, Willian que estão comigo em todas as jornadas da minha vida. E ao Felipe Martins meu amigo aqui de Guarapuava pela parceira. Valeu pessoal.

À CAPES pela concessão de bolsa durante o desenvolvimento desta pesquisa.

E a todos que me ajudaram de uma maneira direta ou indireta para a concretização e conclusão deste trabalho.

“Os homens perdem a saúde para juntar dinheiro,
depois perdem o dinheiro para recuperar a saúde.
E por pensarem ansiosamente no futuro esquecem
do presente de forma que acabam por não
viver nem o presente nem o futuro.
vivem como se nunca fossem
morrer e morrem como
se nunca tivessem
vivido”.

Dalai Lama

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS i
LISTA DE TABELAS iii
RESUMO vi
1. INTRODUÇÃO 1
1. OBJETIVOS 5
2.1. Objetivo geral: 5
2.2. Objetivos específicos: 5
3.1. Energia 6
3.1.1. Energia de fontes não renováveis 7
3.1.2.Petróleo 10
3.1.3.Carvão 12
3.1.4.Gás Natural 14
3.2. Energia renovável 15
3.2.1. Biocombustíveis 15
3.2.2. Energia Eólica 16
3.2.3. Energia solar 18
3.2.4.Biomassa – Biodiesel e Bioetanol 20
3.2.4.1. Biodiesel 20
3.2.4.2. Etanol combustível 21
3.2.4.3. Matéria prima - Etanol 27
3.3.1.Cypreus esculentus 27
3.4. Amido 32
3.5 Hidrólise do amido 34
3.5.1. Hidrólise enzimática 36
3.5.2. Hidrólise ácida 37
3.5.3. Fermentação Alcoólica 41
4. MATERIAIS E MÉTODOS 44
4.1. Colheita da matéria-prima 44
4.2. Preparo do material 44
4.3. Hidrolise ácida dos tubérculos da planta *C. esculentus* 45
4.3.1. Determinação da concentração de ácido pelo método qualitativo 45
4.3.2. Determinação da concentração de ácido pelo método quantitativo. 47
4.3.3. Fermentação do mosto com o fermento thermo-resistente 53
4.4. Análise físico-químicas do etanol de tubérculos de *C. esculentus*. 56
4.4.1. Potencial hidrogeniônico (pH). 56
4.4.2. Condutividade elétrica 56
4.4.3. Cor e Aspecto 56
4.4.4. Alcoômetro 56
4.4.5. Espectrofotometria UV-visível 57
4.4.6. Microscopia eletrônica de varredura 57
4.4.7. Espectrofotometria na região do infravermelho 58
4.4.8. Análise elementar 58
4.4.9. Poder calorifico 59
4.5. Planejamento Fatorial – Análise de variância e superfície de resposta. 59
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 61
5.1. Análise qualitativa e quantitativa de açúcar redutor 61
5.1.1. Análises realizadas para encontrar as melhores concentrações dos ácidos. 61
5.2. Hidrólise ácida com o ácido clorídrico – $HCl_{(aq)}$ 63
5.2.1. Açúcar redutor (HCl) 63
5.2.2. Planejamento fatorial – hidrólise do ácido clorídrico 63
5.2.3. Teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido clorídrico 68
5.2.4. Planejamento fatorial – Teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido clorídrico. 69
5.3. Hidrólise ácida com o ácido sulfúrico – $H_2SO_{4(aq)}$ 74
5.3.1. Açúcar redutor (H_2SO_4) 74
5.3.2. Planejamento fatorial 2^2 – hidrólise com o ácido sulfúrico (H_2SO_4) 74

5.3.3. Teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido sulfúrico 79
5.3.4. Planejamento fatorial 2^2 – Teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido sulfúrico. 79
5.4. Hidrólise ácida com o ácido fosfórico – $H_3PO_{4(aq)}$ 85
5.4.1. Açúcar redutor (H_3PO_4) 85
5.4.3. Teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido fosfórico 90
5.4.4. Planejamento fatorial 2^2 – Teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido fosfórico. 91
5.5. Hidrólise ácido com o ácido nítrico – $HNO_{3(aq)}$ 97
5.5.1. Açúcar redutor (HNO_3) 97
5.5.2. Planejamento fatorial 2^2 – hidrólise com o ácido nítrico (HNO_3) 97
5.5.3. Teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido nítrico 102
5.5.4. Planejamento fatorial 2^2 – Teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido nítrico. 103
5.6. Análises físico-químicas para o álcool dos tubérculos da *C. esculentus.* 107
5.7. Análise de etanol no espectro infravermelho 107
5.8. Estudo cinético 112
5.9. Microscopia eletrônica de varredura (Análise do material hidrolisado) 121
5.9. Poder Calorífico para o Etanol de *C. esculentus* 122
5.10. Custo benefício da produção de etanol usando os tubérculos da *C. esculentus* pela rota ácida. 122
5.10.1. Ácido clorídrico 122
5.10.2. Ácido fosfórico 124
5.10.3. Revenda do ácido clorídrico e fosfórico no mercado. 127
5.10.4. Em relação ao custo de produção 127
6. CONCLUSÕES 123
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 125

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais energias não renováveis 8
Figura 2. Matriz energética mundial. 9
Figura 3. Coluna de destilação atmosférica no refino do petróleo. 11
Figura 4. Bioenergia consumida pelo mundo. 16
Figura 5. Energia solar fotovoltaica distribuída pelo mundo em 2014 em gigawatts.. 19
Figura 6. Produção mundial de etanol combustível no ano de 2014 24
Figura 7. Representação das três rotas na produção de etanol 26
Figura 8. Planta *Cyperus esculentus* (in natura) 29
Figura 9. Tubérculo lavado da planta *C. esculentus* 30
Figura 10. Composição da planta *Cyperus esculentus* indicando cada parte da sua formação. (1) Folheação; (2) Flor; (3) Núcleo da planta; (4) Semente (Fonte: Kennis als kunst: botanische onderwijsplaten 1870 – 1960). 31
Figura 11. Estrutura da amilose: polémero linear composto por D-glicose unidas em α (1-4) 33
Figura 12. (A) Estrutura química da amilopectina, (B) Demonstração das ligações com pontes redutoras e α -1,6 e a estrutura geral da molécula 34
Figura 13. Mecanismo de hidrólise da celulose em meio ácido 39
Figura 14. Mecanismo de hidrólise da sacarose em meio ácido 40
Figura 15. (A) Retirada na planta *Cyperus esculentus* no seu lugar nativo. (B) Matéria-prima enviada para o laboratório. 44
Figura 16. Tubérculos de *C. esculentus* descascados e triturados. 45
Figura 17. Tubos de ensaios com colorações diferentes de oxidação (A) tubo com quantidade mínima de AR. (B) tubo de ensaio com sem quantidade de AR. (C) tubo de ensaio com quantidades significativas para a oxidação dos ARs. 47
Figura 18. Reação do método DNS. 48
Figura 19. Curva de açúcar redutor para análise dos açúcares redutores formados pela hidrólise ácida dos tubérculos da planta *C. esculentus*. 50
Figura 20. Procedimento da hidrólise ácida. 50
Figura 21. Mecanismo de hidrólise ácida. 51
Figura 22. Procedimento de titulação com NaOH para ajuste do pH do mosto. 52
Figura 23. Levedura thermo-resistente. 53
Figura 24. Processo de fermentação para a produção de álcool através dos tubérculos de *C. esculentus.* 54
Figura 25. Garrafa com solução alcoólica fermentada. 54
Figura 26. Aparato de destilação simples com banho de silicone. 55
Figura 27. Microscopia eletrônica de varredura da região transversal do tubérculo de planta *Cyperus esculentus* Iin nautra) analisando sua superfície estrutural em diferentes magnitudes. 58
Figura 28. Curva construída de açúcar redutor com os resultados da hidrólise com o ácido clorídrico. 63
Figura 29. Superfície de resposta utilizado a hidrólise do ácido clorídrico para a produção de AR usando os tubérculos da planta *C. esculentus*. 66
Figura 30. Valores preditos versus observados para a produção de AR através da hidrólise com o ácido clorídrico. 67
Figura 31. Curva de teor de álcool com os resultados representados pelos pontos vermelhos. 69
Figura 32. Superfície de resposta para o teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido clorídrico. 72
Figura 33. Valores preditos versus observados para a produção de etanol através da hidrolise com o ácido clorídrico. 73
Figura 34. Curva padrão de açúcar redutor com os pontos de açúcar redutor formados pela hidrólise do ácido sulfúrico. 74
Figura 35. Superfície de resposta utilizado a hidrólise do ácido sulfúrico para a produção de AR usando os tubérculos da planta *C. esculentus*. 77
Figura 36. Valores preditos versus observados para a produção de AR através da hidrólise com o ácido sulfúrico. 78
Figura 37. Curva de teor de álcool com resultados da hidrólise do ácido sulfúrico indicados pelos pontos vermelhos. 79
Figura 38. Superfície de resposta para o teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido sulfúrico. 82
Figura 39. Valores preditos versus observados para a produção de etanol através da hidrólise com o ácido sulfúrico. 83
Figura 40. Curva indicando os resultados da hidrólise com o ácido fosfórico em pontos vermelho junto com a curva de açúcar redutor com ponto em preto. 85

Figura 41. Superfície de resposta para a hidrólise com o ácido fosfórico. 88
Figura 42. Valores preditos versus observados para a produção de etanol através da hidrólise do ácido fosfórico. 89
Figura 43. Curva de teor de álcool com os resultados indicados pelos pontos vermelhos da produção e álcool através a hidrólise do ácido fosfórico. 91
Figura 44. Superfície de resposta para o teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido fosfórico. 94
Figura 45. Valores preditos versus observados para a produção de etanol através da hidrólise ácido com o ácido fosfórico. 95
Figura 46 - Curva padrão de açúcar redutor com os pontos de açúcar redutor formados pela hidrólise do ácido nítrico. 97
Figura 47. Superfície de resposta para a formação de AR realizado pela hidrólise do ácido nítrico. 100
Figura 48. Valores preditos versus observados para a produção de AR através da hidrólise com o ácido nítrico. 101
Figura 49 - Curva indicando os resultados da hidrólise com o ácido nítrico em pontos vermelho junto com a curva de açúcar redutor com ponto em preto. 102
Figura 50. Curva de superfície de resposta para o teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido nítrico. 105
Figura 51. Valores preditos versus observados para a produção de etanol através da hidrólise com o ácido nítrico. 106
Figura 52 – Espectro infravermelho do etanol absoluto. 108
Figura 53 – espectro infravermelho do Etanol produzido pela hidrólise do ácido clorídrico. 109
Figura 54 – Espectro infravermelho do etanol produzido pela hidrólise do ácido clorídrico. 109
Figura 55 – Espectro infravermelho do etanol produzido pela hidrólise do ácido sulfúrico. 110
Figura 56 - espectro infravermelho do Etanol produzido pela hidrólise do ácido nítrico. 110
Figura 57. Curvas de ordem zero para a hidrólise com o ácido clorídrico. Pela regressão linear foi possível obter a média dos R^2=0,861. 114
Figura 58. Curvas de primeira ordem para a hidrólise com o ácido clorídrico. Pela regressão linear foi possível obter a média dos valores R^2= 0,976. 114
Figura 59. Curvas de segunda ordem para a hidrólise com o ácido clorídrico. Pela regressão linear foi possível obter a média dos valores R^2= 0,873. 115
Figura 60. Curvas de ordem zero para a hidrólise com o ácido fosfórico. Pela regressão linear foi possível obter a média dos valores R^2= 0,908. 115
Figura 61. Curvas de primeira ordem para a hidrólise com o ácido fosfórico. Pela regressão linear foi possível obter a média dos valores R^2= 0,929. 116
Figura 62. Curvas de segunda ordem para a hidrólise com o ácido fosfórico. Pela regressão linear foi possível obter a média dos valores R^2= 0,807. 116
Figura 63. Curva construído com a equação de Arrhenius usando as temperaturas de 70, 90 e 110 °C para a hidrólise com o ácido clorídrico. 119
Figura 64. Curva construído com a equação de Arrhenius usando as temperaturas de 70, 90 e 110 °C para a hidrólise como ácido fosfórico. 120
Figura 65. Imagem da microscopia eletrônica de varredura da espécie *Cyperus esculentus* no seu estado nativo e hidrolisado pelo ácido fosfórico. 121
Figura 66. Segmentação do consumo da produção nacional de cloro. 123
Figura 67. Rota de Produção dos Principais Fertilizantes Fosfatados Produzidos no Brasil. 125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reserva de gás natural no mundo (BP, 2014). 15
Tabela 2. Capacidade total de instalação de energia eólica nos dez principais países (WWEA, 2015). 17
Tabela 3. Produção mundial de biodiesel em 2014 (MME, 2015). 21
Tabela 4. Preparação das soluções para construção da curva de glicose. 49
Tabela 5. Composição de análise elementar da planta *Cyperus esculentus*. 59
Tabela 6. Intervalo das variáveis para Planejamento Fatorial 2^2 do hidrolisado dos tubérculos da *C. esculentus*. 60
Tabela 7. Matriz do Planejamento Fracionário 2^2 realizado para a otimização das condições de hidrólise ácida. 60
Tabela 8. Teste quantitativo pelo método DNS para identificar a melhor concentração de cada ácido no processo de hidrólise. 61
Tabela 9. Matriz experimental e resposta da hidrólise do ácido clorídrico. 64
Tabela 10. Sumário dos resultados da ANOVA para o ácido clorídrico. 65
Tabela 11. Desvio padrão e R^2 para a hidrólise com o ácido clorídrico. 65
Tabela 12. Matriz experimental e resposta do teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido clorídrico. 70
Tabela 13. Sumário dos resultados da ANOVA para álcool produzido pela hidrólise do ácido clorídrico. 71
Tabela 14. Desvio padrão e R^2 para a produção de etanol através da hidrólise do ácido clorídrico. 71
Tabela 15. Matriz experimental e resposta da hidrólise do ácido sulfúrico. 75
Tabela 16. Sumário dos resultados da ANOVA para o ácido sulfúrico. 76
Tabela 17.Desvio padrão e R^2 para a hidrólise com o ácido sulfúrico. 76
Tabela 18. Matriz experimental e resposta do teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido sulfúrico. 80
Tabela 19.Sumário dos resultados da ANOVA para álcool de ácido sulfúrico. 81
Tabela 20. Desvio padrão e R^2 para a produção de etanol através da hidrólise do ácido sulfúrico. 81
Tabela 21. Matriz experimental e resposta da hidrólise do ácido fosfórico. 86
Tabela 22. Sumário dos resultados da ANOVA para o ácido fosfórico. 87
Tabela 23. Desvio padrão e R^2 para hidrólise com o ácido fosfórico. 87
Tabela 24. Matriz experimental e resposta do teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido fosfórico. 92
Tabela 25. Sumário dos resultados da ANOVA para o álcool produzido pela hidrólise do ácido fosfórico. 93
Tabela 26 - Desvio padrão e R^2 para etanol com o ácido fosfórico. 93
Tabela 27. Matriz experimental e resposta produzida pela hidrólise do ácido nítrico. 98
Tabela 28. Sumário dos resultados da ANOVA para álcool produzido através da hidrólise do ácido nítrico. 99
Tabela 29. Desvio padrão e R^2 para a produção de AR através da hidrólise do ácido nítrico. 99
Tabela 30 - Matriz experimental e resposta do teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido nítrico. 103
Tabela 31. Sumário dos resultados da ANOVA para álcool produzido pela hidrólise do ácido nítrico. 104
Tabela 32 - Desvio padrão e R^2 para a produção de álcool através da hidrólise do ácido nítrico. 104
Tabela 33. Parâmetro físico-químico dos álcoois produzidos pela hidrolise dos ácidos HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 e o HNO_3. 107
Tabela 34 – Melhores valores das amostras de etanol hidrolisados de cada ácido. 108
Tabela 35. Tabela com as reações de ordem zero, 1° ordem e 2° ordem. 112
Tabela 36. Tempo de hidrólise utilizando o ácido clorídrico e a concentração de AR formado. 113
Tabela 37. Tempo de hidrólise utilizando o ácido fosfórico e as concentrações de AR formadas nas diferentes temperaturas. 113
Tabela 38. Parâmetros cinéticos calculados para hidrolise dos tubérculos da planta *C. esculentus* utilizando o ácido clorídrico e o ácido fosfórico com os melhores valores de R^2. 117
Tabela 39. Valores calculados pela equação de Arrhenius com os seus coeficientes de regressão. 120
Tabela 40. Poder calorífico superior dos álcoois obtidos pela hidrolise ácida. 122
Tabela 41. Principais Fabricantes de Fertilizantes no Brasil (ABIQUIM, 2004). 126
Tabela 42. Valores da média dos ácidos revendidos nacionalmente. 127
Tabela 43. Levantamento econômico-financeiro de receitas e saídas para o cultivo de um ano da farinha de *C.esculentus*. 121
Tabela 44. Levantamento econômico-financeiro de receitas e saídas para a produção de um ano do etanol de tiririca via rota ácida utilizando como catalisador o ácido clorídrico. 121
Tabela 45. Levantamento econômico-financeiro de receitas e saídas para a produção de um ano do etanol de tiririca via rota ácida utilizando como catalisador o ácido fosfórico. 122
Tabela 46. Levantamento econômico-financeiro de receitas e saídas para a produção de um ano do etanol de tiririca via rota enzimática. 122

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Reação de hidrólise do amido formado glicose 35
Equação 2. Ausência de composto redutor em meio alcalino 46
Equação 3. Presença de composto redutor em meio alcalino 46
Equação 4. Equação de segunda ordem do planejamento fatorial para a produção de AR atráves da hidrólise do ácido cloridrico. 64
Equação 5. Equação de segunda ordem do planejamento fatorial para a produção de álcool através da hidrólise o ácido clorídrico. 70
Equação 6. Equação de segunda ordem do planejamento fatorial para a produção de AR através da hidrólise do ácido sulfúrico. 75
Equação 7. Equação de segunda ordem do planejamento fatorial para a produção de álcool através da hidrólise do ácido sulfúrico. 80
Equação 8. Equação de segunda ordem do planejamento fatorial para a produção de AR através da hidrolise do ácido fosfórico. 86
Equação 9. Equação de segunda ordem do planejamento fatorial para a produção de etanol através do ácido fosfórico. 92
Equação 10. Equação de segunda ordem do planejamento fatorial para a produção de AR através da hidrólise do ácido nítrico. 98
Equação 11. Equação de segunda ordem do planejamento fatorial para a produção de etanol através da hidrólise do ácido nítrico. 103
Equação 12. Equação de Arrhenius 119

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C. esculentus – *Cyperus esculentus*

A.R. – Açúcar redutor

DNS – Ácido 3,5 – dinitrosalicílico

°GL – Gay Lussac

IEA – International Energy Agency

RFA – Renewable Fuels Association

Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

UNICA – União da indústria de cana de açúcar

RESUMO

OLIVEIRA, D. **Otimização no processo de hidrólise ácida dos tubérculos da erva daninha *Cyperus esculentus* visando a obtenção de etanol**. 2016. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO. Guarapuava, PR.

O consumo de etanol no Brasil aumenta a cada ano, porém as condições para se obter este produto ainda são dificultadas pela carência de novas matéria-prima que não competem com a cadeia alimentar. O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de etanol através da cana-de-açúcar. Em 2005 o Brasil liderava a produção mundial de etanol com uma quantidade de 3.989 milhões de galões mas ao passar dos anos alguns fatos ocorridos mundialmente fizeram com que o álcool etílico deixasse de ser uma exclusividade brasileira tornando uma fonte de combustível de enorme aceitação no mercado consumidor mundial. Foi então que o Estados Unidos aumentou seus avanços tecnológico e suas áreas de cultivos para produção de etanol derivado do milho. No ano de 2007 o Estados Unidos ultrapassou o Brasil na produção de etanol e vem ocupado o primeiro lugar na produção mundial de etanol até estes últimos anos. Em 2014 o Estados Unidos conseguiu produzir 14.300 milhões de galões de álcool etílico. No entanto este crescimento exponencial anual acarreta o principal problema tanto para o Estados Unidos quanto para o Brasil que é a elevação dos preços da matérias-primas usadas para a conversão de etanol combustível. Perante este quadro o Brasil busca novas alternativas para produzir etanol sem atingir a cadeia alimentar produtiva. Este trabalho utilizou como alternativa na produção de etanol uma planta chamada *Cyperus esculentus* que foi material de estudo para a produção de biodiesel em estudos anteriores fornecendo uma quantidade de 17% de óleo. Esta planta também fornece uma quantidade de amido que é de aproximadamente 30% sendo estudada para a produção de etanol pela rota enzimática. A maneira que se produzido etanol neste trabalho foi pela rota ácida utilizado quatro ácidos diferentes e usando como variáveis três temperaturas e tempos distintos. Para a melhor otimização deste método usou-se a ferramenta do planejamento experimental com o software Design Expert® e as respostas foram a quantidade de açúcar redutor e o teor de álcool. Para a caracterização do etanol produzido foram realizadas por infravermelho (IR), ultravioleta (UV-VIS), poder calorifico e testes físico-químicos. Também foi desenvolvido um estudo cinético para identificar a ordem de reação, energia de ativação e o fator pré-exponencial aplicado pela catalise ácida. Os resultados indicaram que a catalise utilizando o ácido fosfórico e o ácido clorídrico obtiveram melhores resultados de açúcares redutores e teor de álcool. O ácido fosfórico apresentou melhores resultados nos ensaios de caracterização do álcool. Em relação ao estudo cinético tanto o ácido clorídrico quanto o ácido fosfórico apresentaram característica de reação de primeira ordem. A energia de ativação a e fator pré-exponencial tiveram uma diferença elevada entre a catalise dos ácidos. No quesito de custo aplicado para processo industrial a utilização da hidrólise como o ácido fosfórico apresentou melhores resultados. Comparado a hidrólise com o ácido fosfórico e a hidrólise enzimática realizadas em estudos passados destaca que a hidrólise enzimática é inviável por apresentar um custo muito elevado de produção já a produção utilizando a hidrólise com o ácido fosfórico indica um quadro benéfico para se aplicar na produção de etanol combustível com uma margem de lucro rentável. A hidrólise do ácido fosfórico para a produção de etanol utilizando os tubérculos da planta *C. esculentus* podem ser uma alternativa para a produção de biocombustível.

Palavra-Chave: biocombustível, bioenergia, álcool, erva dainha.

ABSTRACT

OLIVEIRA D. S. **In the optimization process of acid hydrolysis tuberculous weed *Cyperus esculentus* aim obtaining ethanol.** 2016. 146 p. Dissertation (Master`s Degree in Bioenergy) Midwest State University, Guarapuava, PR.

Ethanol consumption in Brazil increases every year, but the conditions for obtaining this product are still hampered by the lack of new raw materials that do not compete with the food chain. Brazil is one of the largest producers of ethanol through sugarcane. In 2005, Brazil led the world production of ethanol with an amount of 3,989 million gallons but over the years some events that occurred worldwide caused ethanol ceased to be exclusive to Brazil becoming a source of huge acceptance of fuel in the consumer market world. It was then that the United States has increased its technological advances and their areas of crops for the production of ethanol from maize. In 2007 the United States overtook Brazil in ethanol production and has occupied the first place in world production of ethanol until the past few years. In 2014 the United States managed to produce 14,300 million gallons of ethanol. However this annual exponential growth causes a major problem for both the United States and in Brazil which is the rising prices of raw materials used for the conversion of ethanol fuel. Against this backdrop Brazil seeks new alternatives to produce ethanol without reaching the productive food chain. This work used as an alternative in production ethanol one plant was called *Cyperus esculentus* which was study material for biodiesel production in previous studies providing a quantity of 17% oil. This plant also provides a amount of starch is about 30% being studied for the production of ethanol by enzymatic route. The way that ethanol produced in this work was the acid route used four different acids and using variables like temperature and three different times. For better optimization of the method used to the experimental design with the software design Expert® and the answer were the amount the amount of reducing sugar and alcohol content. For the characterization of the ethanol produced were performed by infrared (IR), ultraviolet (UV-VIS), calorific value and physicochemical tests. The results indicated that the catalysis using phosphoric acid and hydrochloric acid obtained better results in reducing sugar and alcohol content. Phosphoric acid has better results in alcohol characterization tests. A kinetic study was also designed to identify the order of reaction, activation energy and pre-exponential factor applied by acid catalysis. The kinetic study showed that both the hydrochloric acid and the phosphoric acid showed characteristic of first-order reaction. The activation energy and pre-exponential factor had a high difference between the catalysis of acid. On the issue of cost applied to industrial process using hydrolysis as phosphoric acid showed better results. Compared to hydrolysis with phosphoric acid and enzymatic hydrolysis performed in past studies highlight that the enzymatic hydrolysis is impractical to present a very high production cost since the production using hydrolysis with phosphoric acid indicates a beneficial framework to apply the production of ethanol fuel with a margin of profitable income. The hydrolysis of phosphoric acid to ethanol production using the plant tubers *C. esculentus* can be an alternative for the production of biofuel.

Keys-words: Biofuel, bioenergy, alcohol, weed.

1. **INTRODUÇÃO**

A humanidade conseguiu se desenvolver ao logo dos tempos explorando os recursos energético que o mundo fornecia em abundância. Com o passar dos anos foi possível através destes recursos construir grandes civilizações, então o homem deixou de apenas necessitar dos recursos básicos e passou a sustentar riquezas. Mas atualmente, o mundo se encontra diante de problemas com relação aos suprimentos energéticos para atender toda a população mundial. Esta situação contém um número reduzido de soluções que atendem a qualidades equivalentes ou até mesmo superiores, no que se remete a competir com os combustíveis fósseis. A humanidade, busca constantemente, o fornecimento de energia sustentável, não apenas para o desenvolvimento econômico das nações, mas também para assegurar que não ocorra o desenvolvimento de agravantes ambientais (OLIVEIRA, 2011).

A bioenergia refere-se às energias renováveis, se tornando uma fração cada vez mais significativa entre as matrizes energéticas mundiais e nacionais. Nesse contexto, quando se fala em Bioenergia, automaticamente se remete ao desenvolvimento, pesquisa e inovação com o objetivo de proporcionar uma visão abrangente sobre diversas áreas que compõem este segmento, sendo estes fatores fundamentais para o desenvolvimento do país (LEMOS, 2012).

O propósito de impedir o aumento da produção de biocombustíveis decorre de conflitos versados sobre questões ambientais, em que ONGs não governamentais, classificam que determinados biocombustíveis não ajudam a combater à impactos ambientais. Outra questão está relacionada com o setor socioeconômico, quando responsabilizam biocombustíveis como o bioetanol e o biodiesel como responsáveis em promoverem a elevação dos preços dos alimentos (CME, 2008).

A produção de energia renovável destaca a biomassa que é a alternativa mais viável para substituição dos combustíveis fósseis (CANBONARI, 2012). A biomassa, é composta de matéria orgânica originada de produtos vegetais e de origem animal. As fontes de biomassa mais conhecidas e utilizadas no mundo são: cana-de-açúcar, milho, soja, semente de girassol, madeira e celulose. A partir destas fontes, é possível produzir biocombustíveis como etanol e biodiesel (EMBRAPA, 2015).

A produção de etanol decorre de fontes vegetais, produzido em vários países a partir da fermentação de açúcares (GOLDEMBERG, 2010). O etanol desperta de modo crescente a atenção de pesquisadores, empresas e governos, pelo fato de ser um biocombustível que economicamente possui valor comercial menor que os combustíveis fósseis. A produção de

etanol se originou no século dezenove, durante a década de 1930, nos Estados Unidos quando Henry Ford começou a utilizar em motores T capazes de funcionar com etanol e com gasolina. No entanto, o etanol após a Segunda Guerra Mundial, perdeu sua força de comercialização devido ao fato de que produtores de petróleo disponibilizaram a gasolina barata, acabando assim, por inibir os investimentos de tecnologias e produção de etanol (CGEE, 2009).

A perspectiva dos principais indicadores na evolução da produção de etanol são sustentabilidade, inovação tecnológica e redução dos gases do efeito estufa. O Brasil tem sido um dos maiores produtores mundiais de etanol através da cana-de-açúcar ao longo do tempo. No ano de 1975 foi dado origem ao Programa Nacional do Álcool – Proálcool, tendo a finalidade de reduzir a grande dependência de petróleo importado e implantar a criação de um mercado adicional para os produtores de açúcar, incentivo a indústria automobilística e desenvolvimento e fabricação de automóveis movidos exclusivamente a álcool. A primeira iniciativa do programa foi na produção de álcool anidro, para ser misturado na gasolina. O segundo passo, foi consumir etanol puro na fabricação e desenvolvimento de carros movidos exclusivamente à álcool (BNDES, 2012).

A crise do petróleo que ocorreu em 1979, obrigou o governo brasileiro a aumentar o uso de etanol combustível, assinando acordos legislativos e estimulando a construção de um grande número de destilarias autônomas, dando início a fabricação em larga escala da produção de álcool hidratado (EPE, 2008).

O considerável crescimento da exportação de açúcar, na década de 1990, resultou na escassez e racionamento do etanol, fugindo dos objetivos originais do Programa ficando comprometidos até 2003. Em decorrência ao desenvolvimento de motores que funcionam com combustível a gasolina C e álcool hidratado, chamados de motores flex, fizeram com que ocorresse o incentivo novamente para aumentar a produção de etanol e iniciar novas pesquisas (CGEE, 2010).

Em 2008, o álcool hidratado já era o combustível mais viável economicamente em 19 estados. Isto fez promover o crescimento econômico, a distribuição de renda e o aumento de créditos, promovendo um aumento significativo na venda de veículos leves com motor flex, se tornando uma tecnologia padrão nos veículos novos leves (CGEE, 2009).

O Brasil é o segundo maior produtor de etanol, ficando atrás apenas dos Estados Unidos (RFA, 2015). Em 2004, o Brasil era o maior produtor de etanol, liderando com 3.989 milhões de galões na passagem para 2005, porém os Estados Unidos ocupou esta liderança produzindo 4.264 milhões de galões (RFA, 2006). Este avanço que os Estados Unidos obteve de um ano para outro, foi devido a Legislações Norte-Americanas de incentivos as indústrias de etanol, as

quais tiveram como objetivo a redução da dependência da gasolina como combustível. No Estado da Califórnia, os EUA tomou a decisão de banir o MTBE (Metil-Terc-Butil-Éter) que era adicionado à gasolina. A sua substituição pelo etanol contribui para o aumento significativo do consumo e, consequentemente, da produção de biocombustível (EPE, 2008).

A produção de etanol nos Estados Unidos apresentou um crescimento de 267% no período de 2001 a 2007, então em janeiro de 2001, de 7,3 bilhões de litros de etanol anuais, alcançaram 20,8 bilhões de litros para o mesmo mês de 2007 (RFA, 2008). Porém o crescimento da produção de etanol resultou no aumento do preço do milho e, por conseguinte, do custo de produção desse combustível. Como estratégia para se manter como o maior produtor de etanol, o Estados Unidos tomou a inciativa de produzir etanol de segunda geração provindo da celulose (EPE, 2008).

O Brasil possui vantagens naturais para produção do etanol, tais como: grande disponibilidade de terra arável. Atualmente o Brasil usa 8,95 milhões de hectares para o plantio de cana-de-açúcar, sendo 50% disponibilizado para produção de etanol. Esta área representa cerca de 1% do total da utilizada para o plantio do Brasil (CONAB, 2015). O Brasil necessita de incentivos no cultivo de maior quantidade de áreas plantadas de cana-de-açúcar e na utilização de novas matérias-primas para somarem na produção do etanol nacional.

Este trabalho traz uma alternativa para produção de etanol a partir da hidrólise ácida utilizando os tubérculos da planta *Cyperus esculentus*.

Os tubérculos da planta *Cyperus esculentus* são bastante conhecidos e comercializados na Nigéria com o nome Nozes de Tigre, sendo que eles também são fonte de uma bebida muito famosa na Espanha chamada de Chufa (CODINA-TORRELA, 2014.; ARAFAT, 2009). A *Cyperus esculentus* é uma planta perene tratada como uma erva daninha da *Cyperaceae*, seus tubérculos esféricos são comestíveis tendo um doce sabor de nozes. Estes tubérculos são encontrados no subterrâneo do solo, sendo que suas propriedades físico-químicas são ricas em amido de 26 – 30% (m/m) e ácido graxo 21 -25% (m/m) (ZHANG *et al*, 1996.; CODINA-TORRELA *et al*, 2014).

A planta *Cyperus esculentus* também tem uma porcentagem de ácido graxo que possibilita a produção de biodiesel como foi explorado nos trabalhos de GALLINA (2011) e BAARMINAS (2001). Outro estudo de grande destaque foi realizado por PEREIRA (2014) utilizado os tubérculos da planta *Cyperus esculentus* para a produção de etanol pela rota enzimática. Este estudo teve com percentual de teor de álcool atingido de 29 °GL.

Devido as estas características que está planta disponibiliza, foi aplicado o processo de hidrólise ácida para a quebra efetiva do amido contido nos tubérculos da *Cyperus esculentus*.

Através deste método, é possível obter açúcares redutores que posteriormente são fermentados para adquirirem a formação do etanol e por fim, é utilizado o método de destilação. A *Cyperus esculentus* tem como vantagens adequação ao solo e ao clima, não necessita de fertilizante no seu cultivo e como grande destaque, quando produzido para obter etanol não compete com a cadeia alimentar.

1. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral:

Produzir etanol via hidrólise ácida dos tubérculos da planta *Cyperus esculentus*

2.2. Objetivos específicos:

1. Determinar a melhor concentração e o melhor ácido utilizado para o processo de hidrólise ácida dos tubérculos da planta *Cyperus esculentus;*
2. Estabelecer as melhores condições de temperatura e tempo para a hidrólise ácida dos tubérculos da planta *Cyperus esculentus*;
3. Caracterizar as propriedades físico-químicas do etanol gerado a partir dos tubérculos da planta *Cyperus esculentus*.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Energia

Seguindo a definição da física, se entende que energia é a capacidade de realizar trabalho ou de transferir calor. Antes que o homem começasse a produzir fontes energéticas, o mundo já oferecia três fontes principais vitais de energia: a que vê do Sol (que é fundamental para a existência da vida e para originar a maior parte das fontes de energia utilizadas pelo homem); vinda do interior da Terra, oriunda de desintegração nuclear na região do núcleo terrestre (responsável pelas erupções vulcânicas, vapor d'água das estações termais, ocasionadas pelo calor transmitido do núcleo a uma temperatura estimada em 1000°C, para a superfície do nosso planeta); e, por último, a vinda da interação gravitacional entre a Terra e a Lua (que ocasiona o fenômeno das marés) (ORNELLAS, 2006).

A necessidade do homem por energia está em constante evolução. Para satisfazer suas primeiras necessidades, que eram basicamente a alimentação, uma fonte de iluminação noturna e aquecimento, o homem apropriou-se do uso do fogo garantindo um domínio de suas necessidades básica no desenvolvimento da agricultura e da pecuária, armazenando energia excedente nos animais e alimentos (FARIAS, 2011). Foi a partir daqui que o homem pode aquecer-se e realizar atividades no período após pôr do sol (FONSECA, 1972). O consumo energético do homem naquela época era bem baixo, por não dominarem atividades de caça e agricultura, eram chamados de nômades, pois coletavam e consumiam todos os alimentos da região em que se encontravam até sua escassez, havendo a necessidade constante de mudança de local. Depois de muitas migrações do homem a procura de regiões que oferecessem maiores quantidades de alimentos e um clima mais temperado, se deu origem à época Neolítica. Este período foi caracterizado pelo maior controle do ambiente e crescimento demográfico. Então, o homem passa a desenvolver seu trabalho na agricultura e pecuária, sendo as primeiras formas de armazenamento de energia excedente (FARIAS, 2011).

Ao passar do tempo o homem só tendeu a evoluir com o domínio do polimento da pedra, olaria, o artesanato e cerâmica que potencializaram seu serviço. Com estas ferramentas, os egípcios e os romanos conseguiram desenvolver grandes trabalhos que envolvessem força motriz com um número elevado de escravos. Mais à frente, o homem com conhecimentos em matemática e engenharia criou alavancas e mecanismos para movimentar objetos muito pesados. A ciência exata junto com a força do vento muito conhecida hoje como energia eólica,

já era aproveitada a pelo menos 3.000 A.C (FARIAS, 2011). Esta energia ajudou muitas navegações a realizar várias descobertas de outros continentes. Ainda utilizado a energia eólica, foram criados moinhos de ventos tendo como objetivo a moagem de grãos e a irrigação, através do bombeamento de água (CRESESB, 2008).

O aumento do uso da energia eólica disponível para o homem, aumentou drasticamente a necessidade de desenvolver máquinas de grande complexidade que funcionavam através de outro combustível fóssil, o carvão (AMARAL, 2010). Passado este marco, deu-se início ao primeiro combustível fóssil utilizado em larga escala, que foi o carvão mineral. No surgimento da Revolução industrial, a lenha utilizada como combustível para as máquinas a vapores, já não conseguia mais suprir as necessidades energéticas, sendo substituídas pelo carvão vegetal. Este carvão vegetal vinha das jazidas, que foi por um tempo a fonte primária de energia do mundo até o petróleo ultrapassar este consumo.

3.1.1. Energia de fontes não renováveis

Tem como conhecimento de energia não renováveis sendo aquelas que se encontram na natureza em quantidades limitadas e se extinguem com a sua utilização. Uma vez esgotadas, as reservas não podem ser regeneradas. Estas energias são representadas na figura 1 como combustível fóssil de origem orgânica sendo eles o carvão, petróleo bruto, urânio enriquecido e gás natural (AGENEAL, 2011).

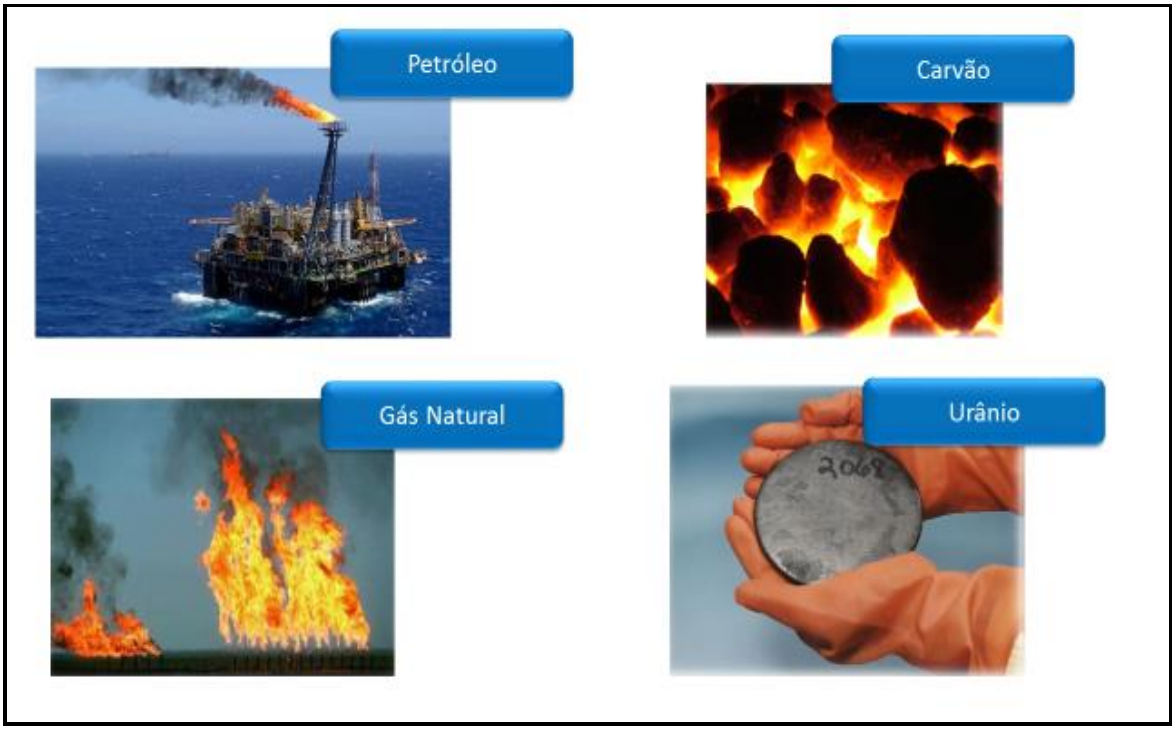

Figura 1. Principais energias não renováveis (AGENEAL, 2011).

Todas estas fontes de energia têm reservas finitas, uma vez que é necessário muito tempo para repô-las, e a sua distribuição geográfica não é homogênea. O ciclo de regeneração dos combustíveis fosseis é muito lento quando comparado com o ritmo de consumo que o ser humano faz delas. O elevado consumo destes combustíveis fosseis é o principal causador dos impactos ambientas, pois quando estes combustíveis são consumidos em larga escala ocorre uma elevada concentração de gases associados ao efeito estufa.

Devemos entender que o efeito estufa natural é caracterizado basicamente pelo aquecimento do planeta sendo que este processo se dá pela liberação de radiação solar durante o dia, que deveria ser devolvida durante a noite, mas com a emissão de gases como metano e dióxido de carbono, eles acabem formando como se fosse uma “cortina” impedindo que a devolução aconteça, aumentando assim a temperatura em mais de 15°C. Se este mecanismo não ocorrer a Terra se torna um lugar muito frio impedindo o desenvolvimento das espécies animais e vegetais (BNDES, 1999).

O efeito estufa artificial é aquele provocado pela grande emissão de gases poluentes que fazem exceder a temperatura ideal que a natureza precisa, sendo assim, ocasionam o desequilíbrio ambiental. Os gases poluentes que provocam o efeito estufa artificial são o dióxido de carbono, metano, clorofluorcarbonos (CFCs) e o oxido nitroso (UCZAI, 2012). Estes gases poluentes são liberados pela queima dos principais combustíveis fósseis, sendo eles

o petróleo, o carvão e o gás natural. A queima de petróleo desde 1973 até 2013 teve uma diminuição de 15,1%, porém outros combustíveis não renováveis como o gás natural e o carvão tiveram um aumento do seu consumo, proporcionando uma maior quantidade de emissão dos gases poluentes para a atmosfera (ANEEL, 2008).

Segundo dados da agência internacional de energia a quantidade de CO_2 equivalente do ano de 1973 era de 15.515 (quinze milhões quinhentos e quinze mil) de toneladas e no ano de 2013 foi de 32.190 (trinta e dois milhões cento e noventa mil) de toneladas de CO_2, ocorrendo um aumento entre os anos de 16.675.000 (dezesseis milhões seiscentos e setenta e cinco mil) de toneladas (IEA, 2015).

Mesmo hoje sabendo dos problemas que os combustíveis fosseis trazem, o mundo continua consumindo eles em maior porcentagem que outras energias. A figura 2 mostra a matriz mundial energética.

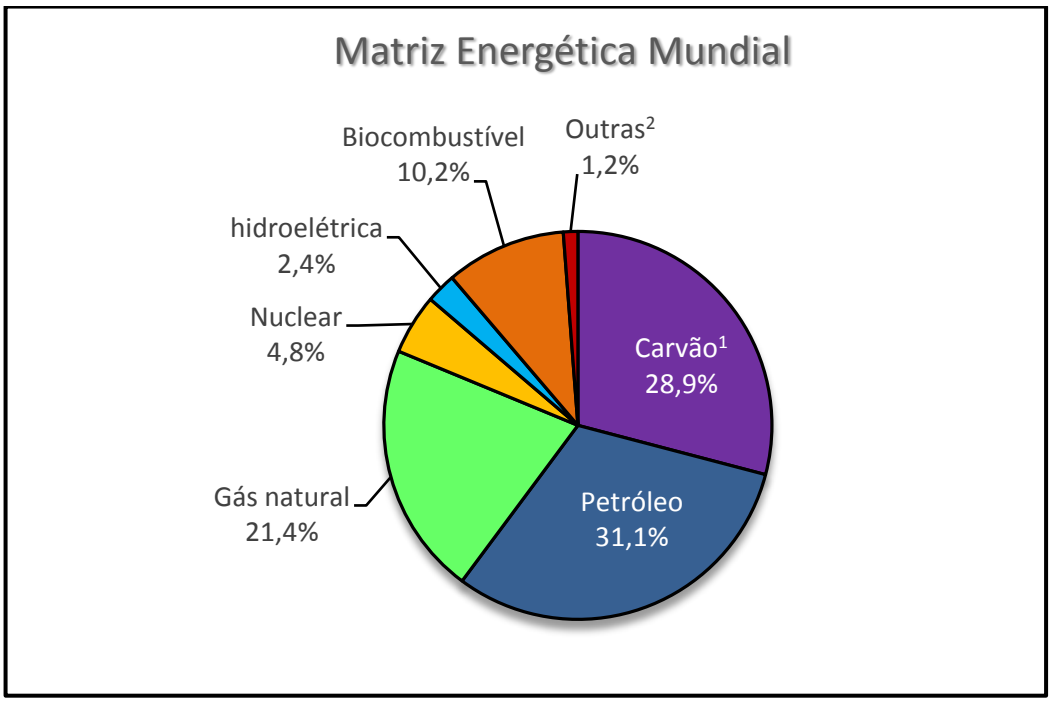

Figura 2. Matriz energética mundial (IEA, 2015).

A figura 2 indica que o consumo de energia não renovável atinge 86,2% da energia produzida no mundo, contando com o petróleo, carvão, gás natural e energia nuclear. Isto representa a grande dependência dos combustíveis fosseis que o mundo sofre e o potencial energético que eles fornecem. O petróleo é o combustível mais consumido mundial é por isto exige uma demanda maior em suas fontes de acesso.

3.1.2. Petróleo

De acordo com historiadores o petróleo desde as antiguidades vem sendo usado para diversos fins, como por exemplo os egípcios que o utilizavam no processo de embalsamento de faraós e sacerdotes que eram conservados em sarcófagos no interior das pirâmides, bem como os indígenas da América do Norte e Sul que usavam petróleo para revestir as estradas (COOPERMITI, 2012).

Foi então que em 1859 foi considerado o marco zero da industrialização do petróleo, quando Edwin Drake descobriu o petróleo a uma profundidade de 21 (vinte e um) metros em Titusville, nos EUA. Nesta época o petróleo era explorado em subsolo raso onde a primeira perfuração foi necessário apenas 21 (vinte e um) metros para encontrar petróleo (FARIA, 2011). Depois ao passar dos anos foi descoberto que o petróleo também está contido no fundo de oceanos, mares e lagos cobertos por sedimentos.

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos (moléculas de carbono e hidrogênio) que tem origem na decomposição de matérias orgânicas, principalmente o plâncton (plantas e animais microscopias em suspensão nas águas), causada pela ação de bactérias em meios com baixo teor de oxigênio (ANEEL, 2009). Os hidrocarbonetos podem ocorrer no petróleo desde o metano (CH4) até compostos com mais de 60 (sessenta) átomos de carbono. Os átomos de carbono podem estar conectados através de ligações simples, duplas ou triplas, e os arranjos moleculares são os mais diversos, abrangendo estruturas lineares, ramificadas ou cíclicas, saturadas ou insaturadas, alifáticas ou aromáticas (NETO, 2006). Os alcanos, olefinas, acetilênicos e ciclanos formam a composição do petróleo bruto. Todos os tipos de petróleo contêm efetivamente os mesmos hidrocarbonetos, porém em diferentes quantidades. No entanto, a quantidade relativa dos compostos individuais da mesma classe de hidrocarbonetos apresenta pouca variação, sendo aproximadamente da mesma ordem de grandeza para diferentes tipos de petróleos (ANP, 2012; NETO, 2006).

Para se ter os derivados do petróleo é necessário fazer uso de uma destilação que constitui na vaporização e posterior condensação dos componentes do óleo cru (hidrocarbonetos e impurezas) devido a ação de temperatura e pressão (PETROBRÁS, 2002).

O petróleo cru não tem aplicação direta, sua utilização exige o processo de refino, no qual se obtém os derivados que são distribuídos a um mercado consumidor e diversificado. Para a realização do refino é necessário passar por um processo de destilação. Existem vários tipos de processos de destilação do petróleo, sendo que o mais comum utilizado é a destilação atmosférica. A tendência desta destilação é desmembrar o petróleo realizando um refino das

frações, tais como gasóleo, querosene, nafta, gasolina, butanos e inferiores. Este processo ocorre após dessalinização e pré-aquecimento. Na figura 3 está representado um esquema de como funciona este sistema de destilação atmosférica.

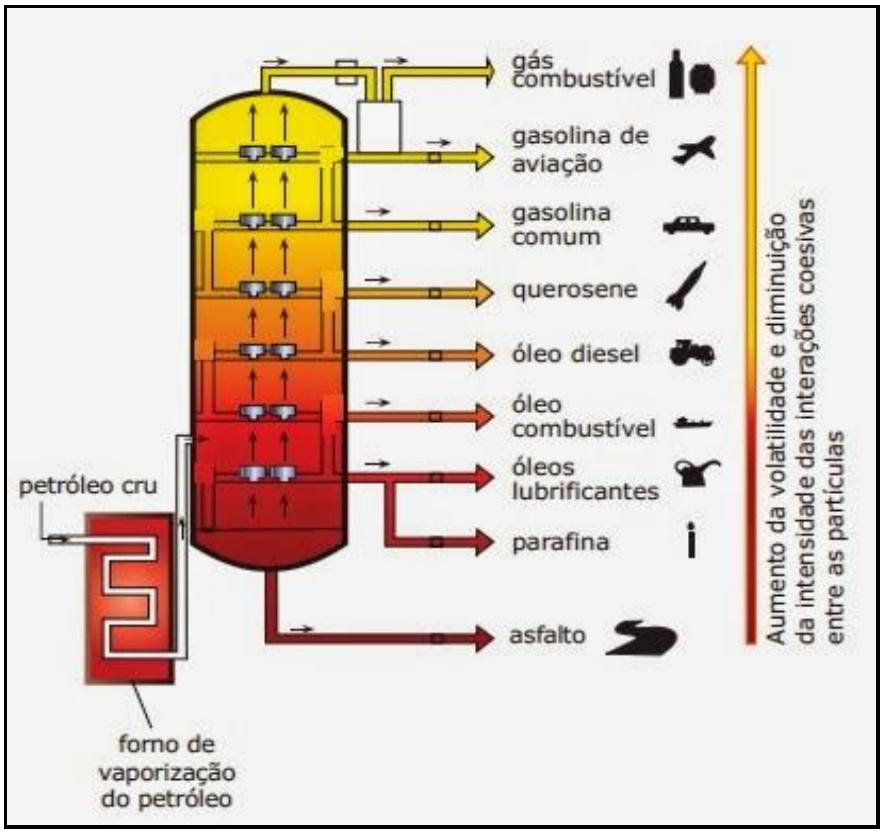

Figura 3. Coluna de destilação atmosférica no refino do petróleo (EDINAMARQUÍMICA, 2010).

A etapa de pré-aquecimento serve para que o petróleo frio passe por uma bateria de trocadores de calor, onde o óleo é progressivamente aquecido em função do resfriamento do produto acabados que deixaram a unidade. Este processo serve para promove economia de energia operacional. A operação de dessalinização consiste na extração de impureza através da adição de uma corrente de água promovendo a remoção de sais, água e suspensão de partículas sólidas. A necessidades da remoção de tais impurezas são importantes para não prejudicar o perfeito funcionamento da unidade de destilação (SANTOS, 2003; NETO, 2006).

O crescimento exponencial do petróleo de sua aplicação veio em 1930, com a invenção do motor a explosão, que deu origem à na época de revolução industrial. Derivados como a gasolina e óleo diesel passaram a ser usados como combustível para os meios de transporte, o que fez com que a substância rapidamente se transformasse na principal fonte da matriz energética mundial (ANEEL, 2010; IEA, 2009).

Os aproveitamentos das outras frações do petróleo passaram a ser aproveitado, como a

nafta passando a ser aplicado como insumo industrial na fabricação de produtos bastante diversificados como materiais de construção, embalagens, tintas, fertilizantes, farmacêuticos, plásticos, tecidos sintéticos, gomas de mascar e batons (COOPERMITI, 2012).

Entre as duas crises que aconteceram com o petróleo a mais representativa foi a dos anos 70. Em 1973, os países do Oriente Médio, decidiram reduzir o volume produzido afim de provocar um aumento no barril. Isto fez com que países com o Brasil reduzissem o consumo do petróleo partindo para novas alternativas de energia como o etanol. Em 1973, o petróleo representava 46,2% da matriz energética mundial, em 2013, após recuos graduais, chegava a 31,1% (IEA, 2015).

O petróleo apesar de ser uma demanda energética das mais consumidas mundialmente tem sua desvantagem. A cadeia produtiva do petróleo é muito agressiva ao meio ambiente, ao passo que em todas as etapas da produção de seus derivados, como na geração de energia elétrica e no consumo de combustíveis, ocorre a degradação do ecossistema. Outro motivo está em relação ao esgotamento, a médio prazo, das reservas hoje existentes (UCZAI, 2012; FARIA, 2011). Uma outra alternativa de combustível que já era utilizada antes mesmo do petróleo ser descoberto foi o carvão.

3.1.3. Carvão

O carvão foi utilizado pela primeira vez pelos chineses, e por eles consumido por muitos séculos antes de Cristo. Na Europa, foi usado a partir da Idade Média (395 – 1430). Durante a sua queima eram emitidos fortes odores, o que provocou a sua proibição em vários lugares. No entanto, voltou a se tornar importante e ser consumido nos fins do século 18 com a revolução Industrial na Inglaterra, pelo inglês James Watt, inventor do motor a vapor, que usou o carvão para aquecer a água, gerar vapor e impulsionar o motor, substituindo o trabalho dos homens e animais.

Entre 1900 e 1950, a demanda de carvão aumentou principalmente durante a Primeira e Segunda Guerra Mundial. Porém, na década de 50 ocorreu a descoberta do petróleo e do gás natural fazendo com que o consumo do carvão diminui-se a nível mundial. Foi então que em 1973, com a crise do Oriente Médio ocasionada pela interdição dos países árabes fornecedores de petróleo, gerou-se uma crise nesse setor fazendo com que os outros países voltassem a utilizar o carvão em grande escala, assim, promovendo novas pesquisas geológicas na descoberta de novas reservas e também no melhor aproveitamento do carvão (ANEEL, 2002).

Existem dois tipos básicos de carvão na natureza: vegetal e mineral. O vegetal é obtido

a partir da carbonização da lenha. O mineral é formado pela decomposição de matéria orgânica (como restos de árvores e plantas) durante milhões de anos, sob determinadas condições de temperatura e pressão. É composto por átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio, enxofre, associados a outros elementos rochosos (arenito, siltito, folhelhos e diamictitos) e minerais, como a pirita (ANEEL, 2008).

O carvão mineral, de origem fóssil, foi uma das primeiras fontes de energia utilizadas em larga escala pelo homem. Sua aplicação na geração de vapor para movimentar as máquinas foi um dos pilares da Primeira Revolução Industrial, iniciada na Inglaterra no século XVIII. Já no fim do século XIX, o vapor foi aproveitado na produção de energia elétrica.

O carvão é a fonte mais utilizada para geração de energia elétrica no mundo, respondendo por 41% da produção total. Sua participação na produção global de energia primária, que considera outros usos além da produção de energia elétrica, é de 26% (IEA, 2014).

O carvão mineral é o mais abundante dos combustíveis fósseis, com reservas estipuladas em 1 (um) trilhão de toneladas, o suficiente para atender à demanda atual por mais de duzentos anos (ANEEL, 2010). A principal restrição à utilização do carvão é o forte impacto socioambiental provocado em todas as etapas do processo de produção e também no consumo. A extração, por exemplo, provoca a degradação das áreas de mineração. A combustão é responsável por emissões de gás carbônico (CO2). Projetos de mitigação e investimentos em tecnologia (clean coal Technologies) estão sendo desenvolvidos para atenuar este quadro (ANEEL, 2010; JUNIOR, 2010).

As reservas provadas de carvão mineral no mundo possuem um volume aproximadamente de 860 (oitocentas e sessenta) bilhões de toneladas, com vida útil de 109 (cento e nove) anos e as suas jazidas estão localizadas em 75 (setenta e cinco) países. Das reservas existentes 75% concentram-se em cincos países. Estados Unidos, Rússia, China, Austrália e Índia. A oferta mundial do carvão mineral em 2013, não apresentou crescimento significativo em relação ao ano de 2012. Cinco países tiveram aumento na produção: Austrália (10,9%) Indonésia (9,1%), Brasil (11,7%), Canadá (4,0%) e China, que se mantêm no mesmo patamar de 2012, com aumento de apenas 0,8% (DNPM, 2014). Os projetos para melhora na tecnologia do carvão estão sendo pesquisados desde 2013, sendo voltados com interesse na elaboração de estudos de viabilidade técnico-econômica e ambientais para a utilização do carvão de forma mais sustentável (ANEEL, 2013; DNPM, 2014). Enquanto se espera novos processos industriais para se utilizar o carvão energeticamente outra fonte muito explorada armazenada na maior parte em poços de petróleo é o gás natural sendo o terceiro maior combustível consumido mundialmente.

3.1.4. Gás Natural

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves que, a temperaturas e pressões atmosféricas ambientes, permanece no estado gasoso. Na natureza, ele é originalmente encontrado em acumulações de rochas porosas no subsolo (terrestre ou marinho). Frequentemente, encontra-se associado ao petróleo (SANTO, 2010).

No século XIX, nos Estados Unidos, era considerado um estorvo ao ser encontrado junto com o petróleo, pois exigia uma série de procedimentos de segurança que encareciam e complicavam as atividades de prospecção. Foi só na década de 80 que o gás natural entrou em consumo de expansão sendo considerado como energia de origem fóssil (BAHIAGAS, 2005).

O gás natural também é constituído por moléculas mais pesadas, como etano, butano, propano, entre outras. O butano e o propano são também extraídos na refinaria, e nos gaseificadores de carvão ou nas unidades de processamento de gás natural, conhecido pelo gás liquefeito do petróleo (GLP) que também é muito conhecido como gás de cozinha (SANTO, 2010).

Corresponde hoje à terceira maior fonte de energia fóssil primária no mundo, sendo que no ano de 1973 o gás natural correspondia cerca de 16,0% e em 2013 foi para 21,4% ficando atrás apenas do petróleo e do carvão (IEA, 2015). Para as fontes produtoras de energia elétrica o gás natural ocupa o segundo lugar 21,7% ficam atrás do carvão com 41,3% (IEA, 2015).

O gás natural tem aumentado seu papel estratégico como fonte de energia para o mundo, principalmente em razão de seu menor impacto ambiental em comparação com as demais fontes fósseis. Em relação a outros combustíveis fosseis, o gás natural gera menos poluentes. A queima do gás natural também apresenta outras vantagens, como por exemplo, o gás possibilita uma combustão com elevado rendimento térmico, bem como controle e regulagem simples de chama (CNI, 2014). Desta maneira, é possível controlar o consumo de energia nas indústrias e residências. O gás ainda pode proporcionar economias e vantagens ambientais quando na área de transporte, substituindo a gasolina e o óleo diesel (SANTO, 2010).

As reservas totais provadas no mundo eram, ao final de 2007, de 177,36 trilhões de m^3. Nesta época o Oriente Médio liderava o ranking mundial, com 73,2 trilhões de m^3, correspondentes a 41,3% do total. Beneficiado pelos recursos existentes no Irã e pela intensificação das atividades de exploração nos últimos 20 anos, a região superou a tradicional Europa e antiga União Soviética, mesmo a Rússia possuindo a maior reserva de gás natural que possuía 443,3% de participação (BP, 2008).

Em 2014 ocorreu grande mudança no ranking mundial, sendo que o Irã passou a liberar como a maior reversa de gás natural. Na tabela 1 estão demonstrados os 10 maiores países que possuem reservas de gás natural (BP, 2014).

Tabela 1. Reserva de gás natural no mundo (BP, 2014).

	Países	**Trilhões m^3**
1	Irã	34,0
2	Rússia	32,6
3	Catar	24,5
4	Estados Unidos	9,8
5	Arábia Saudita	8,2
6	Emirados Árabes	6,1
7	Venezuela	5,6
8	Nigéria	5,1
9	Argélia	4,5
10	Iraque	3,6
11	Irã	34,0

A versatilidade é a principal característica do gás natural, ele pode ser utilizado tanto na geração de energia elétrica, quando em motores de combustão do setor de transporte, na produção de chamas (como substituto ao gás liquefeito de petróleo GLP), calor e vapor. Além desta possibilidade de formação de vários produtos aplicados, o gás natural é menos agressivo ao meio ambiente, assim, tendo estes dois fatores positivos fica claro que o gás natural é o combustível fóssil que deve ser explorado e incentivado para aumentar seu quadro energética mundial (ANEEL, 2010). Outro incentivo que se destaca nos tempos atuais é a busca urgentementepor outras fontes alternativas que sejam de um curto ciclo de renovação e de baixo impacto ambiental. Este tipo de alternativa atribuída é classificado como bioenergia.

Bioenergia é a energia obtida a partir de fontes renováveis, ou seja, fontes que podem ser recompor-se num ritmo capaz de suportar sua utilização sem restrições ou risco de esgotamento. Os biocombustíveis são produzidos a partir de fontes renováveis, isto é, eles são capazes de regenerarem em um curto ciclo para serem produzidos novamente e por provocar menor impacto â natureza em relação aos combustíveis não renováveis (EMBRAPA, 2010).

3.2. Energia renovável

3.2.1. Biocombustíveis

A bioenergia constitui atualmente um importante segmento das denominadas energias

renováveis, fração cada vez mais representativas entre as matrizes energéticas de vários países do mundo. A bioenergia age com expressão no setor de desenvolvimento de novas tecnologias, na economia dos países e na qualidade de vida da sociedade (APA, 2010; MME, 2012).

As fontes de energia de origem renovável são hidráulicas, biomassa, solar, eólica e geotérmica – somam uma participação de 10,2% da matriz mundial (IEA, 2015). A figura 4 mostra as percentagens das bioenergias mais consumidas pelo mundo.

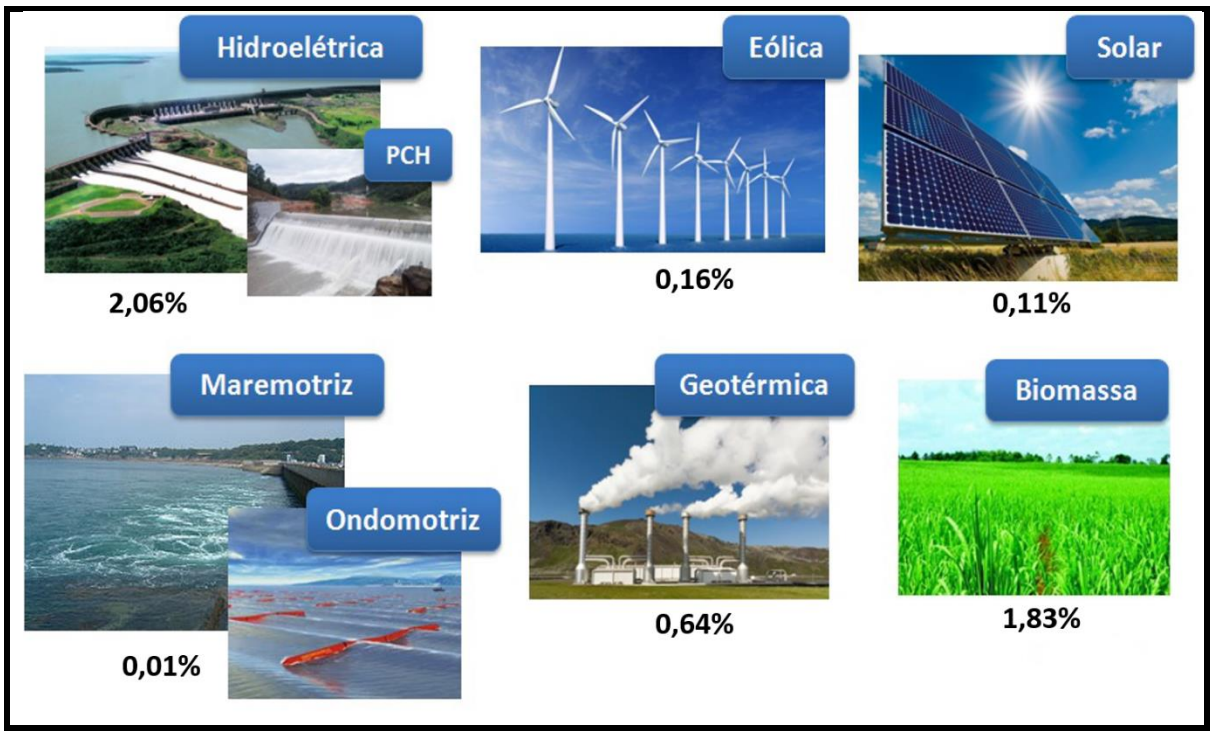

Figura 4. Bioenergia consumida pelo mundo (NEOSOLAR, 2014.;IEA, 2010).

3.2.2. Energia Eólica

A energia eólica é denominada como energia cinética contida nas massas de ar em movimento (vento). Seu aproveitamento ocorre por meio da conversão da energia de translação em energia cinética de rotação, com o emprego de turbinas eólicas, também denominadas aerogeradores, para a geração de eletricidade, ou cata-ventos e moinhos, para trabalhos mecânicos com o bombeamento d'agua (ANEEL, 2005).

A força do ar já é utilizada a milhares de anos em caravelas e moinhos de ventos, só que tendo suas limitações foi necessário utilizar novas tecnologias para conseguir um desempenho maior de energia (FARIAS, 2011; AMALFI, 2005).

Com o surgimento de leis de incentivo desse recurso de energia e o avanço da rede elétrica, foram feitas, também no início do século XX, várias pesquisas para o aproveitamento

da energia eólica em geração de grandes blocos de energia. Embora alguns protótipos de geradores eólicos de eletricidade já existiam desde a década de 1950, foram as crises do petróleo de 1973 e 1978 que levaram à criação de programas de subsídio e pesquisa de conversão eólico-elétrica em vários países. A retomada da energia eólica ocorreu na Dinamarca em 1980, quando várias pequenas companhias, fabricantes de máquinas rurais, desenvolveram a primeira geração de turbinas eólicas para uso comercial. A energia não consumida pelo proprietário era diretamente fornecida para a rede, comprada por um preço fixo (AMALFI, 2005).

O marco do avanço da energia eólica aconteceu durante o período entre 1955 e 1968, momento em que a Alemanha construiu e operou um aerogerador com o maior número de inovações tecnológicas na época. Os avanços tecnológicos desse modelo persistem até hoje na concepção dos modelos atuais, mostrando o seu sucesso de operação. Se trata de um aerogerador de 34 metros de diâmetro operando com potência de 100 kW, a ventos de 8 m/s (CRESESB, 2008).

A energia eólica é considera hoje uma das grandes apostas tecnologias, contanto com expectativas de diversos países como um dos meios de reduzir dos impactos ambientais na geração de energia elétrica, pois é totalmente limpa e abundante, visto que os ventos se apresentam como um recurso inesgotável, entretanto, alguns locais não possuem condições favoráveis para a implantação de aerogeradores, devido a fatores como altitude, relevo, vegetação, entre outros (GOMES, 2015). Na tabela 2 estão indicados os dez principais países que mais produziram energia eólica no mundo na demanda de 2014 (WWEA, 2015).

Tabela 2. Capacidade total de instalação de energia eólica nos dez principais países (WWEA, 2015).

Posição	Países	Final da capacidade total 2014* [MW]***	Capacidade adicional 2014** [MW]	Taxa de crescimento [%]
1	China	114,763	23.350,0	25,7
2	USA	65,879	4.854,0	7,8
3	Alemanha	40,468	5.808,0	16,8
4	Espanha	22,987	27,5	0,1
5	Índia	22,465	2.315,1	11,5
6	Reino Unido	11,998	1.467,0	13,9
7	Canada	9,694	1.871,0	25,9
8	França	9,296	1.042,0	12,6
9	Itália	8,663	107,5	1,3
10	Brasil	6,182	2.783,0	25,9

* Incluso toda instalação da capacidade eólica, conectada e não conectada por grade ou tela.
** Incluso a capacidade de rede adicional durante o ano de 2014.
*** Milhões de megawatt

O Brasil ocupa a posição em décimo lugar tendo elevada capacidade de instalação. Para o Brasil se tomar mais competitivo neste mercado, verifica-se a necessidade de ampliar os debates referentes ao tema, bem como de proporcionar estudos que viabilizem as tomadas de decisão, tanto para a iniciativa privada, quanto para o poder público. Através da inovação tecnológica é possível gerar desenvolvimento sustentável, agregando também valores para a sociedade e para as empresas (BESSANT et al, 2009). Outra energia primaria muito consumida ao logo dos tempos é energia solar que vem ganhando espaço com os anos pelos avanços tecnológicos realizados.

3.2.3. Energia solar

O sol a muito tempo atrás já era tratado como referência desde o início da história da humanidade. Os povos astecas da América, os aborígenes da Oceania, os celtas da Europa, os povos da China, os gregos e o antigo Egito, praticamente todos eles adoravam o sol, tratando ele como um Deus ou um Rei. (CRESESB, 2006).

Energia solar é a energia obtida através do sol, chegando na superfície da Terra como ondas eletromagnéticas (fótons), seja de maneira direta ou difusa. No sol, é a fusão atômica a responsável pela liberação dessa energia. O fenômeno ocorre pelo processo termonuclear que converte 650 milhões de toneladas de hidrogênio em hélio a cada segundo. A energia solar exerce o papel principal sobre todas as energias renováveis e não renováveis que conhecemos, pois é através dela que ocorre a contribuição direta ou indireta para a ocorrência das outras energias. A evaporação se origina a partir do ciclo das águas, possibilitando o represamento e a consequente geração de eletricidade. A radiação solar promove a fotossíntese das plantas e também induz a circulação atmosférica em larga escala, causando os ventos. Outras energias não renováveis também foram geradas através da radiação do sol, como o petróleo, o carvão e o gás natural que foram gerados a partir de resíduos de plantas e animais que, originalmente, obtiveram a energia necessária ao seu desenvolvimento (AMALFI, 2005).

Ao passar dos anos, muitos estudiosos tentaram desenvolver tecnologias para a aplicação direta do sol como fonte de energia. Em 1921, Albert Einstein ganhava o Nobel de Física por sua pesquisa no efeito fotoelétrico, o fenômeno básico da geração de energia por painéis fotovoltaicos. O fenômeno que ocorre nos painéis de energia se chama efeito fotovoltaico, que se dá em materiais da natureza denominados semicondutores. Estes semicondutores são módulos compostos de células solares de silício, que são materiais que

conduzem eletricidade de forma mais efetiva (ANEEL, 2010).

Ao passar dos anos se desenvolveram novas pesquisas para converter de maneira direta a energia solar em energia elétrica, por meio de efeitos sobre determinados materiais, entre os quais se destacam o termoelétrico e o fotovoltaico (GEDERES, 2011).

Em 1954, o Laboratório Bell produziu a primeira célula fotovoltaica de silício de junção PN. A partir de então, se trabalhou na obtenção de um sistema realizável e de longa duração para sistemas de alimentação de satélites (DIENSTMANN, 2009). A figura 5 demostra a distribuição pelo mundo em 2014.

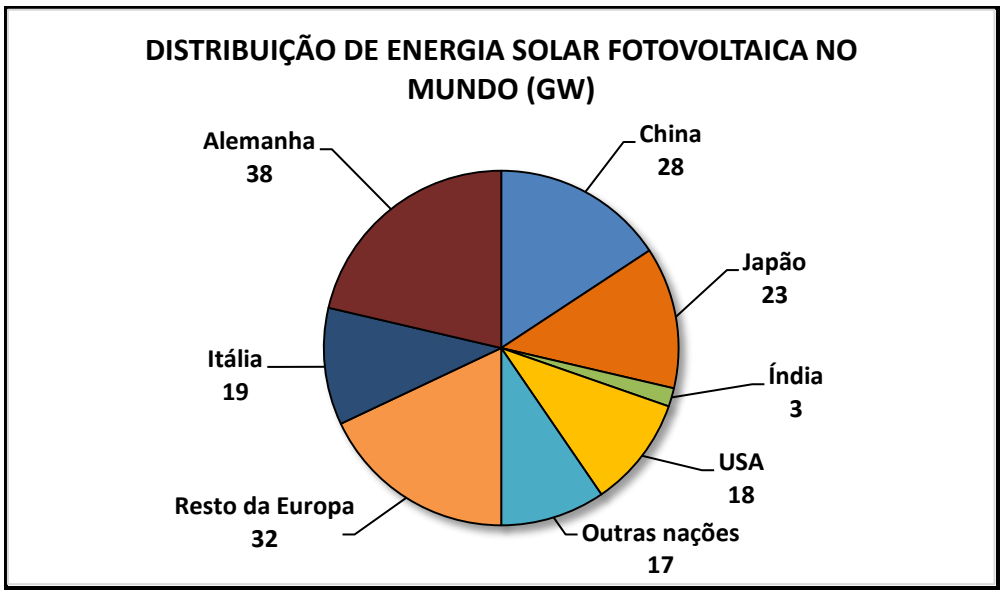

Figura 5. Energia solar fotovoltaica distribuída pelo mundo em 2014 em gigawatts. (DW, 2015).

Inicialmente, esta transição energética foi impulsionada por incentivos do governo, mas agora ela também está sendo impulsionada pelo mercado. Com os preços de hoje favorecendo em larga escala a energia solar, em muitos locais a transição está em aceleração, movendo-se muito mais rápido do que o previsto anteriormente (BROWN, 2014).

A vantagem da energia fotovoltaica é que ela possui apenas células solares, responsáveis pela geração de energia, e de um conversor CC-CA para estabelecer a tensão e frequência para os valores nominais dos aparelhos. Este processo é mais simples, sem emissão de gases poluentes ou ruídos e com uma necessidade mínima de manutenção. Estas vantagens fazem com que a energia solar seja explorada cada vez mais a cada ano que passa, aumentado a sua participação no quadro energético mundial (BROWN, 2014; BRAGA, 2007).

A pesar da energia eólica e solar estarem constantemente em avanço tecnológico e ganhando espaço na matriz energética mundial é necessário destacar que a energia renovável

que tem maior potencial de consumo em relação a outras energias renováveis é a biomassa.

3.2.4.Biomassa – Biodiesel e Bioetanol

Biomassa é um material vegetal orgânico que armazena a energia do Sol na forma de energia química. A quantidade de material vivo existente numa determinada área, em determinado momento, em geral expressa em unidades de energia ou no peso seco de matéria orgânica não-fóssil. Sua origem são as plantas (aquáticas e terrestres), os resíduos florestais e da agropecuária (bagaço de cana-de-açúcar, esterco, os óleos vegetais, buriti, babaçu, mamona, dendê, etc.), os resíduos urbanos (aterro sanitário, lodo de esgoto) e alguns resíduos industriais (da indústria madeireira, de alimentos e bebidas, de papel e celulose, beneficiamento de grãos). Sendo assim, a biomassa voltada para fins energéticos abrange a utilização desses vários resíduos para a geração de fontes alternativas de energia (EMBRAPA, 2015). Um combustível de grande revelação derivado da biomassa é o biodiesel que ocupa o cenário de produção industrial em escala mundial.

3.2.4.1. Biodiesel

O biodiesel é uma alternativa de combustível para motor a diesel produzido a partir de fontes renováveis biológicas, tais como óleo vegetais e gorduras animais (GALLINA, 2011). Este biocombustível não é tóxico, pois, a utilização de biodiesel provoca redução substancial na emissão de monóxido de carbono e material particulado, sendo também isento de enxofre e aromáticos (VIOMAR, 2013).

A descoberta do biodiesel começou quando Rudoph Diesel iniciou suas pesquisas com subprodutos do petróleo e óleo de amendoim, para o funcionamento de motores. No ano de 1893 foi construído um motor que funcionava a base de óleo de amendoim. Então Rudolph Diesel apostou que estes motores possibilitariam uma diminuição na emissão de gases poluentes e, favoreceria a agricultura dos países que fossem utilizar este biocombustível (OLIVEIRA et al., 2008).

Para se obter o biodiesel é necessário realizar uma reação chamada de transesterificação que possibilita a substituição nucleofilica entre três moléculas de álcool (metanol ou etanol) e um triglicerídeo, na presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo, produzindo três moléculas de ésteres alquílicos e uma de glicerol (GAMA et al., 2010; BERBEL, 2015).

O mercado para os biocombustíveis está aumentando a cada ano, um dos

biocombustíveis que é mais consumido pelos países é o biodiesel, tendo incentivo governamental e também de setores privados. A forma de aumentar a comercialização do biodiesel é realizar misturas com o diesel em porcentagens mínimas contendo 2% e 5% de biodiesel no diesel (98% de diesel e 2% de biodiesel ou 95% de diesel e 5% de biodiesel) (ANP, 2015). Na tabela 3 está demonstrado os treze maiores produtores de biodiesel do mundo.

Tabela 3. Produção mundial de biodiesel em 2014 (MME, 2015).

Classificação	Países	Milhões de m^3
1	Estados Unidos	4,7
2	Brasil	3,4
3	Alemanha	3,4
4	Indonésia	3,1
5	Argentina	2,9
6	França	2,1
7	Tailândia	1,2
8	China	1,1
9	Espanha	0,8
10	Polônia	0,8
11	Holanda	0,7
12	Bélgica	0,7
13	Colômbia	0,6

Em 2014, os Estados Unidos foi o maior produtor de biodiesel com 4,7 milhões de m^3. Na sequência, vêm Brasil e Alemanha com semelhantes 3,4 milhões de m^3. A oferta mundial de biodiesel em 2014 foi de 29,7 milhões de m^3 (MME, 2015).

Esta classificação mostra que o Brasil é uma das grandes potências mundiais na produção de biodiesel. Isto se deve por grandes áreas plantadas com o cultivo de oleaginosas onde o Brasil investe anualmente. Também, deve-se ressaltar o avanço tecnológico que o Brasil desenvolveu possibilitando uma produção com maior qualidade e custo benefício (EMBRAPA, 2014; BNDES, 2007). O biodiesel ao passar dos anos vem sendo assunto de discussão apresentando quadros positivos e negativos na sua produção e revenda. Mais antes mesmo da sua produção industrial do biodiesel já existia uma biomassa de grande destaque conhecida como etanol combustível.

3.2.4.2. Etanol combustível

A produção de bebidas alcoólicas pela fermentação de grãos de cereais já era conhecida antes do ano 6000 a. C. Alguns registros comprovam que era usado alimentos fermentados

pelos sumérios, egípcios, assírios e babilônios (VILLEN, 2009).

No século XVII, o pesquisador Bechner afirmou que somente os líquidos açucarados são capazes de entrar em fermentação alcoólica. Ao contrário do que pensavam alguns pesquisadores que o antecederam, para Bechner o álcool se formava durante o processo de fermentação. Passados os anos, Back que primeiro postulou no século XVIII, que o álcool etílico e o gás carbônico eram os únicos produtos formados do açúcar durante a fermentação alcoólica (PACHECO, 2010).

Este processo foi mais esclarecido por Pasteur no ano de 1857, dando uma explicação clara sobre a natureza da fermentação alcoólica, atribuindo-a aos seres vivos e as leveduras, como agentes causais. As pesquisas subsequentes usando estes conhecimentos ajudaram Buchner, em 1897, a constatar que extrato de células de levedura possuíam a capacidade de provocar, a fermentação alcoólica (MENEZES, 1980).

Nos conceitos teóricos utilizados na química todas substâncias que tem grupos hidroxila (OH) ligados a um átomo de carbono, são denominados álcoois (CONAB, 2008). O álcool que utilizamos diariamente em bebidas, perfumes, fármacos, tintas e combustível é chamado de etanol ou álcool etílico. O etanol (CH_3CH_2OH) é uma substância orgânica obtida da fermentação de açúcares, hidratação do etileno ou redução a acetaldeido.

Na produção do etanol existe a formação de dois produtos: o etanol anidro e o etanol hidratado. O etanol anidro é caracterizado pelo teor alcoólico mínimo de 99,3° (INPM – Instituto Nacional de Pesos e Medidas, composto apenas de etanol ou álcool etílico. É utilizado como combustível para veículos (gasolina C) e como matéria-prima na indústria de tintas, solventes e vernizes. O etanol hidratado é uma mistura hidroalcoólica com teor alcoólico mínimo de 92,6° (INPM) composto por álcool etílico ou etanol. O álcool hidratado é usado na indústria farmacêutica, alcoolquímica e de bebidas, no combustível para veículos e em produtos para limpeza. O etanol é também usado como matéria-prima para a produção de vinagre e ácido acético e para a síntese de cloral e iodofórmio. A diferença aparece apenas no teor de água contida no etanol, enquanto o etanol anidro tem teor de água em torno de 0,5% em volume, o etanol hidratado vendido nos postos de combustíveis, possui cerca de 5% de água, em volume (embora a especificação brasileira defina essas características em massa, o comentário feito expressa os dados em volume para harmonização da informação com a prática internacional) (CRUZ, 2014).

As propriedades físico-químicas do etanol são ser incolor, com densidade de 0,789 a 0,833 g/ml, ponto de fusão de -114°C e ponto de ebulição 77 a 79° C e pressão de vapor 40 mmHg. Com estas características e seu processo de produção utilizando diferentes matérias

primas, fizeram com que o etanol despertasse de modo crescente a atenção de pesquisadores, empresas e governos. Isso decorre das pressões de preços e perspectivas de esgotamento das fontes não-renováveis de combustíveis fósseis, assim como de preocupações de natureza ambiental, relacionadas à emissão de substâncias que comprometem o meio ambiente (BNDES, 2012).

Em 1925, surgiu a primeira experiência brasileira com etanol combustível. Em 1933, o governo de Getúlio Vargas criou o Instituto do Açúcar e do Álcool – IAA e, pela Lei n° 737, tornou-se obrigatória a mistura de etanol na gasolina (UNICA, 2015).

Em 1975, foi criado o Programa Nacional do Álcool – Proálcool com a finalidade de reduzir a grande dependência do petróleo importado e criar um mercado adicional para os produtores de açúcar, incentivando a indústria automobilística no desenvolvimento e fabricação de carros movidos exclusivamente a álcool (EPE, 2008).

Nesta década de 70, houve ao menos cinco fases associadas a políticas de curto prazo para combustíveis, que enviaram sinais imprecisos ao mercado e fragilizaram o fluxo de investimentos. A primeira fase foi o processo de "dieselização" da matriz na década de 70. A finalidade desta atividade era a substituição da gasolina pelo diesel, devido à política de preços artificiais. Isso provocou um aumento da frota à diesel e das importações de combustível. A segunda fase, foi a inovação do programa Proálcool na década de 80. Lançado em meados dos anos 70, o Próalcool inicialmente ampliou o uso do etanol anidro misturado à gasolina. Essa mistura já era utilizada desde 1938 e tinha por objetivo a absorção do excedente da produção de etanol e a substituição do chumbo-tetraetila, a altamente poluente, como aditivo à gasolina. Quando ocorreu o segundo choque do petróleo em 1979, o preço do barril atingiu novo pico histórico, viabilizou a entrada dos veículos movidos a etanol hidratado no mercado, inaugurando nova fase do Proálcool. Este combustível foi um sucesso de aceitação pelos consumidos que 95% da frota de veículos leves produzidos em 1985 eram movidos a etanol hidratado. A terceira fase foi a queda internacional do petróleo fazendo com que o etanol combustível começasse a perder competividade frente à gasolina, não obstante os bons resultados no aumento da produtividade pela indústria sucroenergética. O governo reduziu os incentivos e não houve como remunerar o alto nível de oferta necessária para o atendimento da frota, culminando na crise de desabastecimento de etanol em 1989/1990, momento em que a gasolina rapidamente recuperou espaço. Na quarta fase deu-se início a expansão da conversão de veículos para gás, substituindo o etanol hidratado e a gasolina. Esse incentivo, que teve como principal estímulo o excedente temporário de gás natural, levou à migração de significativa parcela da frota de carros das capitais para o uso desse combustível, cuja oferta é cada vez mais

escassa e cara(CME, 2008). A última fase foi a revolução dos veículos flex, onde em 2003 ocorreu a introdução dos veículos biocombustíveis, começando uma nova etapa do etanol hidratado. Com a nova tecnologia, o consumidor escolhe o combustível ao abastecer, e não mais quando da compra do veículo. Em 2003 e início de 2010 foram comercializados cerca de 10 milhões de carros flex. Hoje, eles são responsáveis por mais de 90% dos veículos comercializados no pais (UNICA, 2010). A figura 6 representa a produção mundial de etanol combustível no ano de 2014.

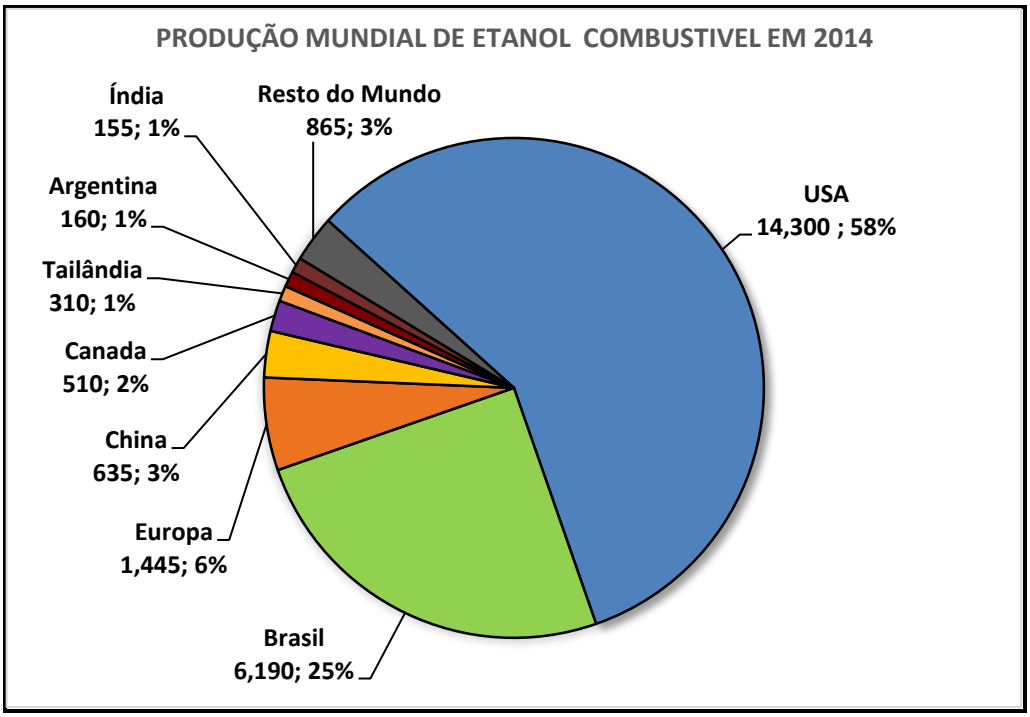

Figura 6. Produção mundial de etanol combustível no ano de 2014 (RFA, 2015).

A figura 6 aponta que os Estados Unidos com a produção de etanol de milho e o Brasil com o etanol de cana-de-açúcar conseguem produzir 83% de etanol combustível mundialmente, sendo que os Estados Unidos produzem 14,300 milhões de galões. Outros países somados produzem apenas 17% de etanol combustível. A dez anos atrás quem liderava a produção de etanol era o Brasil que dominava 3.989 milhões de galões (RFA, 2005).

O motivo pelo qual o Brasil perdeu a liderança na produção de etanol para os Estados Unidos foi na medida em que começaram a ocorrer fatos de caráter mundial, como a invasão do Iraque pelos EUA, que suscitou a questão estratégica da dependência do petróleo, as consequências do furacão Katrina, em agosto de 2005, na região sul dos EUA, que revelou, de forma contundente, a face ameaçadora do aquecimento do planeta provocado pelos gases que provocam o efeito estufa, em especial o dióxido de carbono emitido pela atividade humana,

particularmente do petróleo, que multiplicou por cinco seus preços no último quinquênio, o álcool etílico combustível que era uma exclusividade brasileira, passou a ser assunto de discussão de um enorme contingente de países em todo mundo. Foi então que os Estados Unidos aumentou seus avanços tecnológicos e suas áreas de cultivo para produção de etanol (CONAB, 2008).

Uma das vantagens da produção de etanol é a diversidade da matéria-prima que apresenta diversas possibilidades, pois existem três grupos enquadrados da matéria-prima com processos específicos para se produzir etanol. No grupo das açucaradas estão contidos o melaço de cana-de açúcar e sorgo sacarino. Suas rotas de produção são as mais simples, existe a necessidade da extração do caldo açucarado que é enviado para tanques de fermentação e por último passar por um processo de destilação. No grupo das amiláceas ou feculentas estão presentes a mandioca, a batata, o milho e o grão do sorgo sacarino. A rota destas matérias-primas é inicialmente passar por um processo de trituração para aumentar a superfície de contato, onde posteriormente é realizado o processo de hidrólise ácida ou enzimática. Este processo de hidrolise é necessário porque as matérias-primas são ricas em amido e precisam ser hidrolisadas para produzir açucares redutores fermentáveis. Então, após este processo, a solução açucarada conhecida como mosto é levada para tanques de fermentação onde após determinando tempo é destilado este caldo para a obtenção do produto final. O grupo das celulósicas possuem a mesma rota de produção que as amiláceas tendo como diferencial processos de maior temperatura e pressão (HORTA NOGUEIRA, 2008). Na figura 7 está representado as três rotas de produção de etanol.

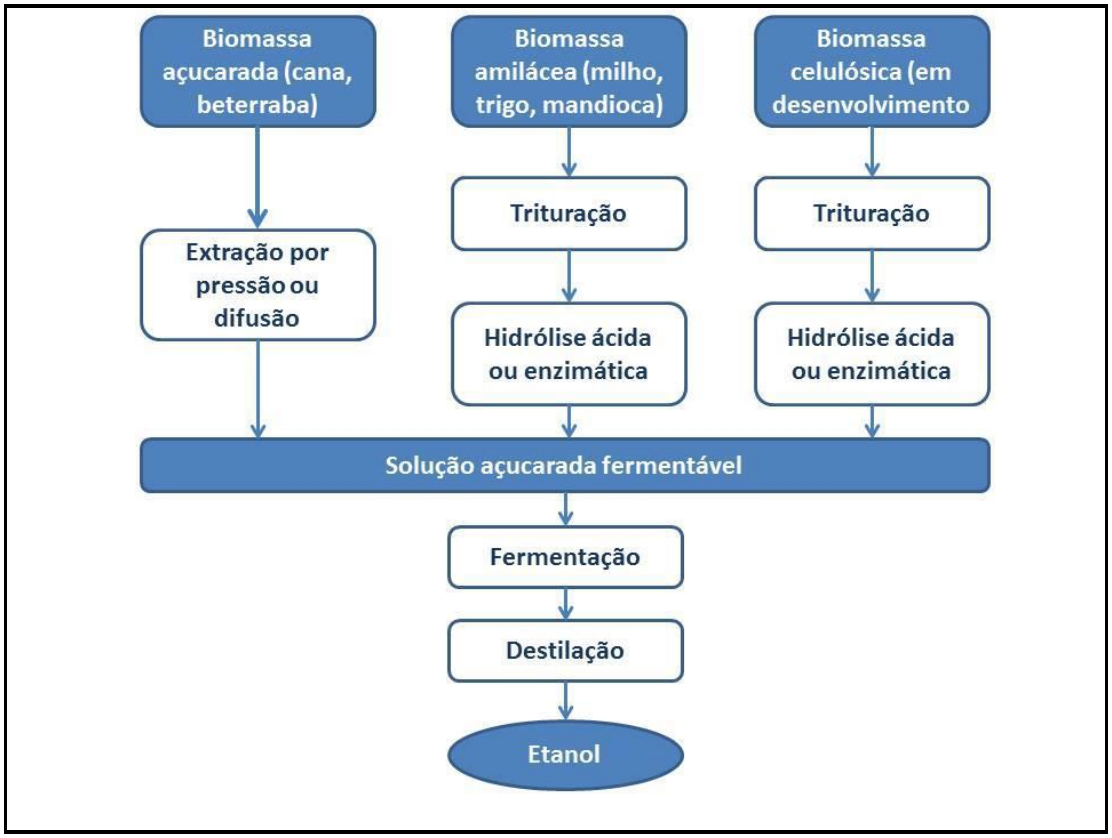

Figura 7. Representação das três rotas na produção de etanol (HORTA NOGUEIRA, 2008).

O Brasil é o maior produtor de etanol de cana-de-açúcar do mundo. O etanol produzido de cana-de-açúcar surgiu no Brasil, basicamente por duas razões: a necessidade de amenizar as sucessivas crises do setor açucareiro e a tentativa de reduzir a dependência do petróleo importado no início do século XX, momento em ocorreram as primeiras ações de introdução do etanol na matriz energética brasileira. Hoje em dia umas das suspeitas que impedem o Brasil de ser o principal fornecedor de etanol no mercado internacional é a reserva do Pré-Sal e a competição de alimentos. O Pré-Sal foi descoberto em 2007 onde se tornou o foco de investimentos para sua extração e automaticamente deixou a produção de etanol como segundo plano, tanto no investimento tecnológico, quanto no investimento político (FUNDAP, 2011). Outro fato é a pressão sobre a oferta e sobre os custos de produção de alimentos. Este risco não está associado à disponibilidade de terras e, consequentemente, no país não deve existir significativa pressão sobre a produção de alimentos e de matérias-primas. O que o Brasil deve levar em consideração é que em projeção de investimentos futuros, ele não possa dar conta em produzir os volumes estimados de etanol e alimentos (UNICA, 2015).

3.2.4.3. Matéria prima - Etanol

O Etanol é de origem vegetal, sendo dividido em grupos de açucaradas, amiláceas e celulósicas como já mencionado anteriormente. A cana de açúcar é de origem açucarada possui uma elevada quantidade de açúcares na extração do seu caldo que posteriormente fermentado gera etanol. O milho é de origem amiláceas que possui uma quantidade percentual de amido que pode ser hidrolisado por rota normalmente enzimática produzido açucares redutores fermentáveis. Tanto a cana de açúcar quanto o milho são matéria prima que são utilizadas para alimentos para animais e seres humanos isto dificulta a produção em legar escala de etanol pois é necessário avaliar a distribuição geral destes materiais. Este trabalho utiliza os tubérculos da planta *Cyperus esculentus* que é uma matéria-prima que não é compete com a cadeia alimentar humana e animal e contém em sua composição uma quantidade percentual de amido de 30% possibilitando a hidrolise deste material para futura produção de etanol (CODINA-TORRELLA *et al*, 2014).

3.3.1.Cypreus esculentus

O nome *Cyperus esculentus* vem de origem grega e latina, a palavra "*Cyperus"* representava na antiguidade nome grego de pessoa e "*esculentus* " de origem latina que quer dizer alimenta. Esta planta tem como nomes popularmente conhecidos como tiririca, tiririca-amarela, tiririca-mansa, três-quinas, junquinho, junça, chufa, entre outras (KISSMAN, 1997).

Esta planta é nativa da América do Norte e da Eurásia, encontrada hoje nos cinco continentes. Sua presença ocorre mais em zonas subtropicais e temperadas que em regiões tropicais. Encontrada em todos os estados brasileiros com maior concentração no estado de São Paulo (PASTRE, 2006).

Os tubérculos desta planta são comestíveis. No Mediterrâneo foi cultivada por muito tempo a *C. esculentus*, conhecida por "chufa", para a alimentação humana e animal. Foi usado também o óleo extraído da *C. esculentus* para produzir sabão na Itália e no Egito. Atualmente na Espanha se tem um refresco de chufa popularmente conhecido. Ela foi utilizada diversas vezes em tratamentos terapêutico (ARAFAT, 2009; KISSMAN, 2000).

O principal problema da planta *Cypreus esculentus* é por ser uma planta infestante difícil de ser controlada, se tornando competitiva com outras espécies cultivadas ao seu redor. Ela é considerada uma planta invasora em 40 países, sendo que na África ela é a principal invasora agrícola (PASTRE, 2006; DYER, 2009).

Sua característica é ser agressiva em regiões de várzea, como arroz de várzea, que é a cultura mais afetada por esta planta. Esta invasora no Brasil tem ocorrência tradicional em algumas áreas, tendo como propagação de maior parte na região vegetativa. A planta *Cyperus esculentus* além de competir diretamente com outras culturas, também tem como agravante a liberação de compostos fenólicos com efeito alelopático (fenômeno que influência no desenvolvimento da planta) (KISSMAN, 1999).

Esta planta possui a intensa reprodução por tubérculos que são gerados em um prazo de 4 a 6 semanas após a emergência de uma planta podendo ser formada a partir de um tubérculo ou de semente. O tempo de iluminação solar é o principal fator que regula a produção de tubérculos, sendo dias curtos favoráveis (PASTRE, 2006; CODINA-TORRELLA *et al*, 2014).

A formação dos tubérculos ocorre em uma profundidade de aproximadamente 15 cm, mas até 40 cm pode acontecer intensa formação. Esta planta consegue se desenvolver em solo que não seja compactado onde os rizomas penetram e favorecem a brotação. Os tubérculos possuem uma característica de uma certa dormência, o que dificulta o controle. Em solos com um bom arejamento ocorre uma boa brotação de tubérculos e multiplicação rápida. Com a realização de estudos referente a plantação, um ensaio mostrou que um tubérculo originou 1.900 plantas e 7.000 novos tubérculos no período de um ano (KISSMAN, 1999; UMERIE, 1999; SILVA, 2008).

Na ocorrência do florescimento é necessário que está planta fique exposta por 10 a 12 horas de iluminação diária. A presença de sementes não é muito intensa, sendo que elas possuem um poder de germinação por mais de 20 anos e uma alta viabilidade. A germinação consegue chegar até 2,5 cm no solo (MATOS, 2008). Estas sementes aceitam qualquer tipo de solo conseguindo se adaptar melhor em solos soltos e úmidos. Uma outra característica peculiar da *C. esculentus* é que ela consegue tolerar temperaturas mais baixas em comparação com a *C. rotundus* e desta maneira ela consegue se alastrar em latitudes maiores. Em regiões fechadas com sombreamento, afetam diretamente o desenvolvimento da planta (KISSMAN, 1999). A realização da fotossíntese é pelo ciclo C-4, no qual a planta tem melhor desenvolvimento em regiões com temperatura e insolação elevadas.

Figura 8. Planta *Cyperus esculentus* (in natura)

A *C. esculentus* é uma planta herbácea com porte de desenvolvimento completo quando florida chegando a 40-60 cm. O seu enraizamento apresenta um sistema rizomatoso, com tubérculos terminais. Seus caules surgem a partir de bulbos basais, sendo eretos com altura de aproximadamente 10 a 50 cm com aspectos trigonos, glabros, lisos e esverdeados (UMERIE, 1987., KISSMAN,1999).

O bulbo basal é a base de cada planta que consiste por uma estrutura engrossada que tipicamente estão situados próximos da superfície do solo. O bulbo basal pode se originar de um rizoma, tubérculo e plantas originada por sementes (KATABABA, 2001).

O rizoma se origina a partir de um bulbo basal, podendo ter comprimento longo ou curto. Os rizomas da *C. esculentus* são moles, carnosos e apresentam gemas nos nós. Estes rizomas ficam envolvidos por folhas escamosas de coloração pálida. Alguns rizomas podem subir irregularmente e originar em sua extremidade um novo bulbo basal. Quando param de crescer conseguem gerar um tubérculo terminal (CORINA-TORELLA *et al*, 2014.; KISSAMAN, 2000).

Os tubérculos da *C. esculentus* são gerados na ponta dos rizomas com média grossura, chegando a ter de 1 a 2 cm de diâmetro. Eles são carnosos, ricos em nutrientes, com quantidades nutricionais de 25 a 30% de amido, 12 a 30% de sacarose e chegando a 30% de ácidos graxos. Estes tubérculos possuem sabor de amêndoas e podem ser consumidos por animais e humanos

(MATOS 2008; KISSMAN, 2000; ZHANG, 1996). O ocorre uma grande quantidade de tubérculos pelo solo quando esta planta está altamente infestante. Alguns estudos mostraram que a 45 cm de profundidade encontraram-se 18 toneladas de tubérculos por hectares. Em uma área altamente infestada calculou-se a existência de cerca de 30 milhões de tubérculos por hectare (COSTA, 1986; UMERIE, 1997).

O motivo das grandes infestações é que os tubérculos quando são gerados permanecem dormentes e, quando ativos promovem rizomas que podem formar bulbos basais, dos quais se originam novas plantas. Na figura 9 está representado um tubérculo lavado da planta *Cyperus esculentus* (UMERIE, 1997).

Figura 9. Tubérculo lavado da planta *C. esculentus*

As características das raízes desta planta é serem finas e capilares, que originam-se dos bulbos basais, dos tubérculos e também das gemas dos rizomas. As folhas da *C. esculentus* geralmente possuem comprimento equivalente ao do caule, sendo na maioria das vezes mais curta com largura de 5 a 6 mm (KISSMAN, 2000)

Os tubérculos podem acompanhar mudas que estão enraizadas de diversas plantas e também podem ser arrastados por manejo da terra. Em jardins, pomares e principalmente em lavouras de arroz irrigado, os tubérculos de *C. esculentus* são infestantes pelo fato da água ajudar na sua hidratação e distribuição (KISSMAN, 1999).

A *Cyperus esculentus* é sempre confundida com a *Cyperus rotundus*. A necessidade de reparar em características físicas presentes na planta citadas abaixo:

- Os tubérculos são isolados no fim dos rizomas carnosos;
- O gosto dos tubérculos possui um agradável sabor de amêndoas;
- Tubérculos sem cobertura fibrosa.

Antes da sua maturação ocorre inflorescência com espigas amareladas, sendo que em algumas variedades a espiga apresenta coloração acastanhada, mas nunca coloração

avermelhada que seria da *C. rotundus* (SOUZA, 2012). A figura 10 mostra cada parte que compõem a formação da planta *Cyperus esculentus*.

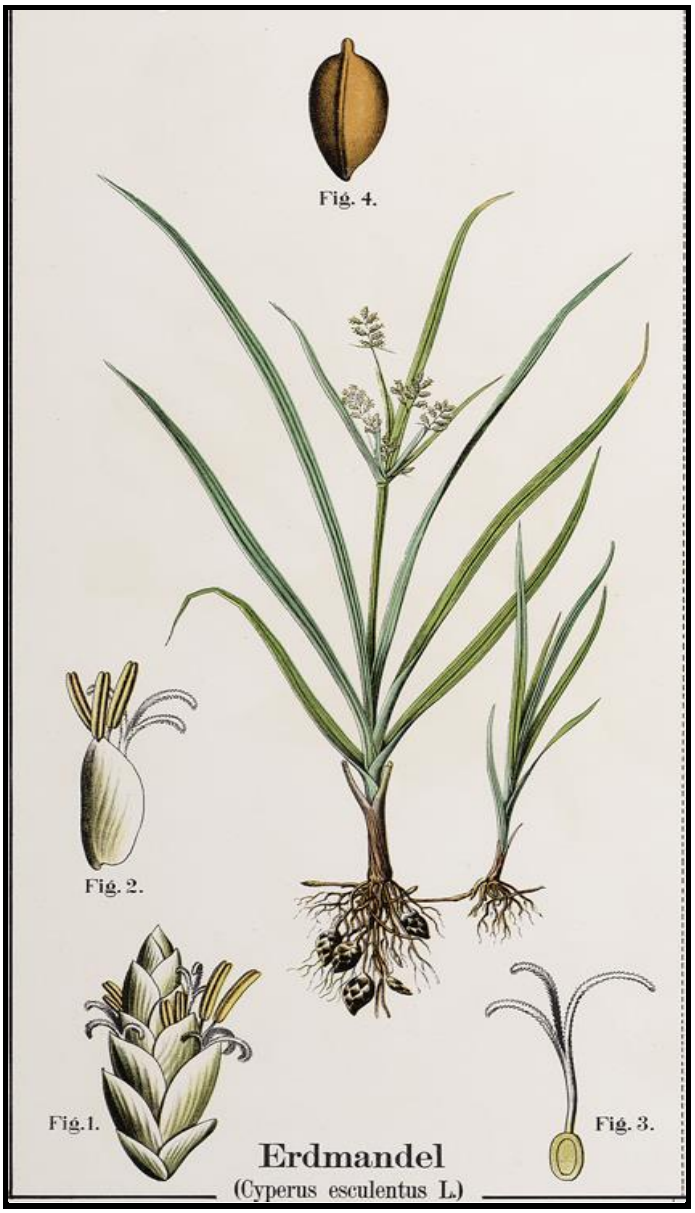

Figura 10. Composição da planta *Cyperus esculentus* indicando cada parte da sua formação. (1) Folheação; (2) Flor; (3) Núcleo da planta; (4) Semente (Fonte: Kennis als kunst: botanische onderwijsplaten 1870 – 1960).

A *Cyperus esculentus* apresenta várias literaturas indicando a quantidade de amido onde fica em média na faixa de 26 – 30 % possibilitando a utilização efetiva da hidrólise para a geração de açúcares redutores. (CORINA-TORELLA *et al*, 2014.; KISSMAN, 2000.; ARAFT *et al*, 2009).

3.4. Amido

A composição do amido influência diretamente em suas propriedades funcionais. Existe vários tipos de amidos com diferenças estruturais, por este fato não se pode generalizar no que diz respeito às propriedades e comportamentos dos amidos de diferentes fontes botânicas (VIEIRA, 2004). Sendo um homopolissacarídeo neutro, os grânulos de amido são constituídos por duas frações de polissacarídeos que são a amilose e a amilopectina, tendo como componente principal quando ocorre a quebra destes polímeros o monômero de glicose. Os açucares encontrados pela formação destes dois polímeros contidos no amido, são a glicose como formula molecular $C_6H_{12}O_6$, e a frutose que representa os principais monossacarídeos encontrados na sua forma livre. Estas estruturas de amilose e amilopectina, são responsáveis por aproximadamente 98% do amido em massa seca, sendo que esta porcentagem varia de acordo com a fonte botânica que está sendo estuda (TESTER, 2004).

As matérias-primas utilizadas mundialmente são o trigo, milho, batata e mandioca. Os dez maiores produtores de amido no mundo são: China, Taiwan, Indonésia, Malásia, Japão, Estados Unidos, Filipinas, Coréia do Sul, Rússia e Cingapura. A China é o maior produtor de amido no mundo, sendo que junto com o Taiwan conseguem alcançar cerca de 64% da produção mundial (LMC Internacional, 2011; APIMEC, 2014).

Amilose é classificada como um polímero linear formada por unidades de D-glicose, ligadas por ligações glicosídicas α-1,4. Alguns autores evidenciaram atualmente que a amilose não assume completamente esta característica linear, constituindo uma pequena porcentagem de ramificações nesta estrutura (KARIM, 2000). BULEÓN et al. (1998) argumenta que ocorre a presença de ramificações que não alteram o comportamento em solução das cadeias de amilose, deixando a cadeia de amilose com comportamento linear. As estruturas glicosídicas na configuração α conferem á amilose uma estrutura helicoidal, α-hélice, formada por ligações de hidrogênio entre os radicais hidroxilas das moléculas de glicose. Na figura 4 e 5 demonstra a estrutura química da amilose e suas ligações.

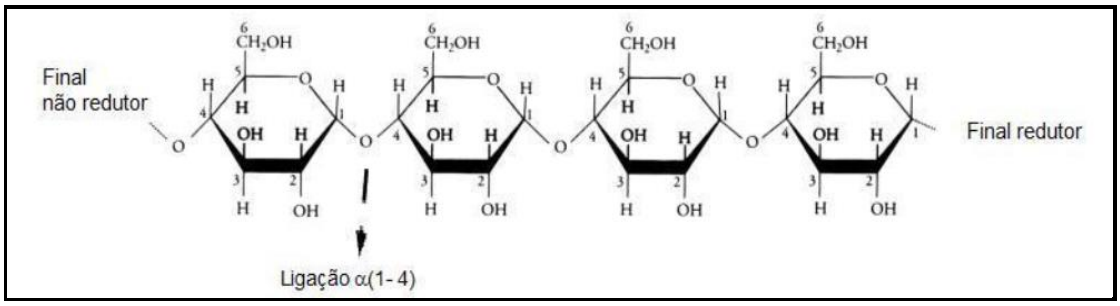

Figura 11. Estrutura da amilose: polémero linear composto por D-glicose unidas em α (1-4) (UFLA, 2015.)

Em relação ao teor de amilose que o amido pode conter varia de aproximadamente 20 e 25% sendo que algumas vegetações botânicas possuem uma faixa de variação maior ou menor. A amilose se dissolve com dificuldade em água fria e tem tamanho médio da cadeia de aproximadamente 103 unidades de glicose. A amilose ocorre nas matérias-primas amiláceas conhecidas como cerosas, que possuem aspecto seroso (MARCON, 2009).

A amilose é determinada por diversas metodologias, mais nenhuma delas é totalmente aceita como o padrão ideal. Ocorrem muitas variações na literatura, o que mostra a falta de uma técnica para o complemento confiável da sua quantificação.

Amilopectina é uma molécula que constitui a fração altamente ramificada, formada por unidades de D-glicose ligadas em α (1- 4) e com 5 a 6% de ligações α (1- 6) nos pontos de ramificações constitui o total das ligações glicosídicas. A maior parte dos amidos conhecidos possuem 70 a 80% de amilopectina e 20 a 30% de amilose, sendo que estes dados em porcentagem variam de acordo com a espécie botânica analisada (TAPARELLI, 2005). A amilopectina é constituída por 10 a 500 mil de unidades de glicose e apresenta uma estrutura esférica. Sendo que a cristalinidade do amido é atribuída principalmente a amilopectina. A estrutura esférica organizada da amilopcetina é responsável por proporcionar alternadas 28 regiões empacotadas, altamente ordenadas, de cadeia disposta em paralelo, com cadeias menos ordenadas, nas quais predominam as porções ramificadas. A figura 12 mostra as ramificações das estruturas químicas da amilopectina.

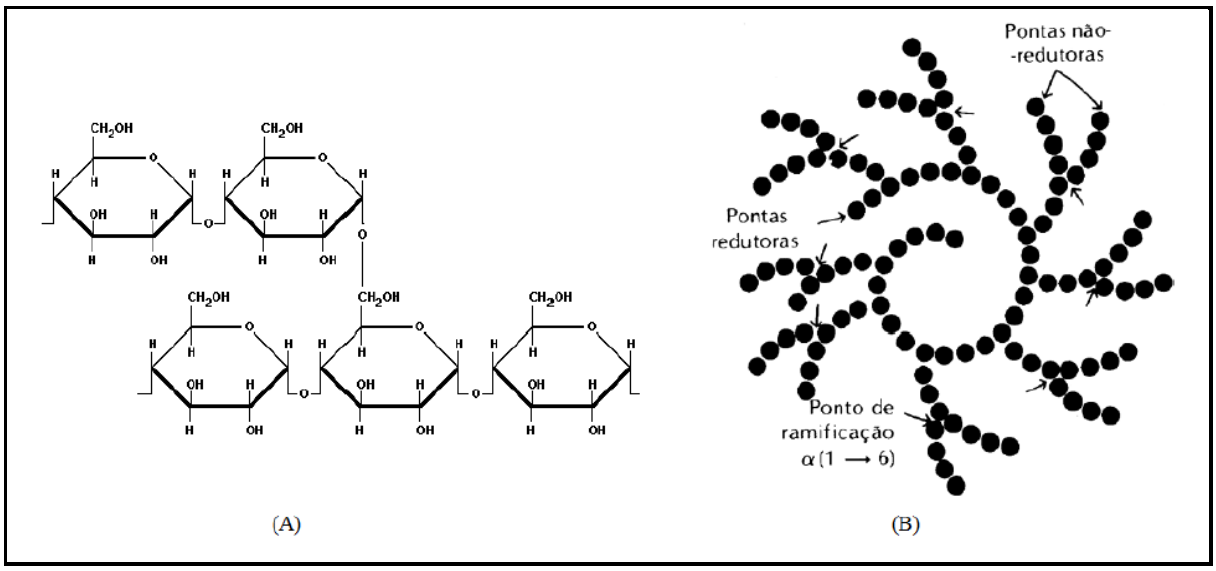

Figura 12. (A) Estrutura química da amilopectina, (B) Demonstração das ligações com pontes redutoras e α -1,6 e a estrutura geral da molécula (Jacques *et al*, 1999).

A amilopectina é a estrutura com funcionamento mais importante do amido, pois sozinha é suficiente para formar o granulo, como ocorre em algumas espécies mutantes que não contém amilose.

Além de conhecer estas macromoléculas constituídas pelo amido, também é importante conhecer a estrutura física do amido. O grânulo de amido possui uma camada cristalina em forma de micelas, que é formada por duas estruturas de amilopectina na forma de hélices empacotadas em sentido paralelo, como regiões na cadeia que são menos organizadas, nas quais predominam as regiões de ramificação amorfa. Em relação à localização exata das moléculas de amilose ocorre um desconhecimento de onde ela está localizada, porém acredita-se que esta molécula de amilose assume uma porção independente no grânulo, estando entre as moléculas de amilopectina, em maior quantidade nas regiões amorfas por ligações de hidrogênio (OATES, 1997).

Outros componentes que fazem parte do amido são os lipídeos, proteínas, fósforo, minerais e sais (BULÉON et al., 1998).

O amido pode passar por um processo chamado hidrólise que promove a quebra de suas cadeias poliméricas gerando quantidades de açúcares redutores.

3.5 Hidrólise do amido

O amido está sendo uma alternativa para a produção de álcool combustível, pelo uso do xarope obtido após sua hidrólise. Estas pesquisas estão sendo feitas para que não ocorra uma

dependência saturada pela produção de álcool, apenas através da cana-de-açúcar, desta forma evitando monoculturas. Outro fator do emprego do amido para produção de álcool combustível no Brasil, é que existem regiões brasileiras que possuem tradição no cultivo de amiláceos, principalmente o milho, o arroz, a mandioca e outros cultivos (LEONEL *et al*, 2000; MENEZES, 1980), porém estas matérias-primas não são diretamente fermentáveis, necessitando de uma hidrólise prévia de suas cadeias.

O conceito da palavra hidrólise significa decomposição pela água, mas são raros os casos em que a água, por si mesma, consegue realizar uma hidrólise completa. Neste caso é necessário operar a temperaturas e pressões elevadas. Para que a reação seja rápida e completa, é sempre indispensável um agente que acelere o mecanismo da reação.

No caso da hidrólise do amido, é utilizado por vias físicoquímicas (ácido, calor e pressão) ou por via enzimática. A hidrólise se dá pelo desdobramento total das moléculas de amilose e amilopectina, que ao se romperem se transformam em dextrinas cada vez mais simples e finalmente em glicose. Apresentando como produto da hidrólise um sabor adocicado (FRANCO *et al*., 2001).

Os produtos resultantes causados pela quebra da hidrólise são as glicoses, maltoses, e uma elevada quantidade de oligossacarídeos e polissacarídeos.

Na etapa de hidrólise propriamente dita, o polissacarídeo é convertido em glicose, segundo a seguinte reação genérica, que pode ser catalisada por ácido diluído, ácido concentrado ou enzimas. Tanto a hidrólise ácida quanto a enzimática possui a finalidade de reduzir o amido em monossacarídeos. A equação1 mostra a reação da hidrólise do amido formado açúcar redutor (BEMILLER, 1984).

$$nC_6H_{10}O_{5(s)} + nH_2O_{(l)} \xrightarrow{H^+ dil.} nC_6H_{12}O_{6(l)} \qquad \textbf{(Equação 1)}$$

O número de extremidades redutoras, indica a polimerização da molécula de amido. Ao medir as extremidades redutoras do amido e seus produtos de hidrólise, os resultados são expressos em glicose equivalente ou Dextrose Equivalente (DE). Quanto maior o valor de DE, maior o efeito de hidrólise ou despolimerização do amido. Entretanto, dois hidrolisados preparados em condições diferentes, podem apresentar o mesmo DE e um perfil de açúcar completamente diferente, sendo as propriedades do hidrolisados também diferentes (COUTINHO, 2008).

3.5.1. Hidrólise enzimática

As enzimas são moléculas biológicas que constituem um conjunto de ferramentas da natureza para realizar determinada reação. As enzimas são capazes de realizar transformações químicas extremamente complexas e especificas (CORRALLES et al, 2011).

O princípio básico da catálise enzimática é a capacidade de uma enzima diminuir a energia do estado de transição. Com a diminuição do estado de transição, a reação passa a ser termodinamicamente e cineticamente favorável. As enzimas apresentam propriedades de alta especificidade e seletividade química, podem ser empregadas como catalisador em diversas reações químicas e possuem uma elevada importância em processo biotecnológico (LEONEL, 1998).

As modificações enzimáticas no amido são as mais valorizadas, pois não necessita da neutralização do meio e os teores de minerais que são formados, permitem o uso de resinas trocadoras de íons para remover os sais formados. A quantidade de carvão ativado usado para remover coloração, odores e sabores invejáveis é menor. Na catálise enzimática possibilita a fabricação de uma gama de hidrolisados, com a mesma linha de equipamentos. Outras vantagens da hidrólise enzimática é que a reação é mais seletiva e isto faz que ocorra a diminuição na formação de subprodutos como o furfural e hidroximetilfurfural (MODIG *et al*, 2002). A hidrólise enzimática usada em escala industrial também tem como outra vantagem não danificar equipamentos pelo efeito corrosivo com relação a rota ácida que causa corrosão prejudicam o funcionamento das maquinas. No entanto, apesar das vantagens que a hidrólise enzimática apresenta, os custos elevados da linha de processamento enzimático e das enzimas são pontos negativos para a aplicação desta tecnologia. Além do grande investimento inicial, a tecnologia enzimática exigi mão de obra qualificada e especifica (SUMERLY, 2003).

A aplicação da ação enzimática para matérias-primas amiláceas, são principalmente usadas as enzimas α e β amilase que são encontradas em diversas fontes como cereais, cevada, milho, arroz, trigo, etc. (LEONEL, 1998). A α-amilase maltogenica, atua nas ligações α-1,4 liberando unidades de α-maltose dos terminais não redutores de cadeias poliméricas e oligoméricas. A β-amilase atua somente sobre ligações α-1,4, a partir de terminais não redutores das cadeias, e o principal produto de hidrólise liberado é a β-maltose (dissacarídeo de glicose) sinergia entre estas moléculas promove a clivagem do granulo do amido liberando glicose sucessivamente isso é possível à cooperação entre essas enzimas (CEREDA *et al*, 2003).

3.5.2. Hidrólise ácida

A hidrólise ácida é aplicada como um método direto e rápido, utilizando ácido forte concentrado ou diluído. Atualmente, estudos estão sendo realizados com hidrólise ácida em restos de biomassa, como bagaço de cana, palha de trigo, serragem e resíduos de padaria. O uso desta hidrólise é converter estes resíduos que contêm celulose, amido, hemicelulose em açúcares redutores (CHOI et al, 1996).

O amido hidrolisado por ácido produz inicialmente fragmentos lineares e ramificados aleatoriamente até a formação de dextrinas (OLIVEIRA, 2011). O principal produto é a pirodextrina e também a formação de glicose (SURMELY, 2003). No Brasil a hidrólise ácida do amido é bastante utilizada em razão do seu baixo investimento. A hidrólise com ácido é utilizada pelas empresas brasileira para a formação de produtos como xarope de glicose (SURMELY, 2003).

Quando o amido é colocado em meio ácido, a reação favorecida é a hidrólise das ligações α (1,4) que é uma reação considerada de primeira ordem pelo seu baixo grau de substituição. Na formação da dextrina pode ocorrer a repolimerização, que é o acoplamento das macromoléculas poliméricas quando ocorre um decréscimo de água que pode ser subdividida em dois grupos, transglucosidação e reversão, que vão depender das condições de operação. (MORESCHI, 2004).

A reação de transglucosidação consiste na quebra de ligação (C-O-C) e da reassociação quando uma unidade de glicose se junta com o carbono aldeído liberado. Nesta reação, não gera nenhum açúcar redutor e não ocorre a formação de água. A concentração do meio reacional que vai determinar um equilíbrio para ocorrer a recombinação da D-glicose (MORESCHI, 2004). Utilizando altas concentrações de amido vai resultar em reduzir o rendimento de dextrose (BEMILLER,1984).

No processo de reversão ocorre uma reação com o grupo hidroxila e o aldeído na posição do carbono C_6, C_3 ou C_2, que são responsáveis pela eliminação de uma molécula de água que gera uma reação de hidrólise química para a quebra das ligações, promovendo a formação de açúcares redutores (BEMILLER, 1984).

A hidrólise ácida é catalisada por vários ácidos, diluídos ou concentrados e tem como vantagem em apresentar um curto tempo reacional em relação a hidrólise enzimática. A desvantagem da utilização da hidrolise ácida, é a necessidade de neutralização da solução açucarada após a hidrólise, que produzem quantidades significativas de sal (MORESCHI,

2004). E como maior problema da catálise ácida, temos a decomposição de açúcares monoméricos produzidos durante a reação que ocorre simultaneamente com a hidrólise de polissacarídeos (KIM et al., 2000).

Um estudo realizado por Woiciechowski et al. (2002) usando a hidrólise ácida e enzimática do bagaço de mandioca relacionando a eficiência de recuperação de açúcar redutor com o custo operacional. Os fatores considerados para a viabilidade do processo foram o gasto de energia considerando a necessidade de aquecer o material, e o calor necessário para manter a temperatura do reator. Custos como o tempo de reação são importantes para a viabilidade do processo. No processo químico foi utilizada as condições de trabalho de 5 g do farelo/50 ml da solução ácida com o ácido clorídrico nas concentrações de 0,5; 1,0 e 1,5%, temperaturas de 100, 120 e 130 °C e tempo de reação de 5, 10 e 15 minutos. No processo enzimático as enzimas utilizadas foram α – amilase da Termamil 120L e amiloglucosidade (AMG 200L, ambos fornecidos pela Novo Nordiski). Foi concluído que no tratamento ácido foi obtido 24,5% de açúcares redutores no tratamento ácido na condição de temperatura de 120°C, tempo de reação de 10 minutos e concentração ácida de 1% e no trabalho com enzimas o rendimento foi de 97,3% para o tratamento com ação enzimática, porém em relação ao tempo, uma batelada da hidrólise ácida gasta 10 minutos, mais o tempo para aquecer e resfriar o reator com um custo de US$ 34.27. No caso de uma batelada da hidrólise enzimática, precisa de 25 horas e 20 minutos, mais o tempo para aquecer e resfriar o reator e custa US$ 2470.99.

Para a utilização efetiva da hidrólise ácida é necessário escolher as melhores condições de reação, tipo de reator e modo de operação que minimizem este processo (KIM et al, 2000). Atualmente a escolha a utilização de ácidos diluídos acompanhados por um pré-tratamento hidrotérmico é o método mais favorável em relação a utilização de ácidos concentrados pelo fato da formação de compostos inibidores para a fermentação (ALVIRA, 2010).

O mecanismo de hidrolise ácida possui uma complexidade pelo fato do catalisador estar na fase líquida e o substrato na fase sólida. Pode se dizer de uma forma abrangente que o mecanismo de hidrólise ácida para o amido é semelhante ao da celulose, já que dão apenas um único monossacarídeo quando hidrolisados totalmente. O mecanismo de reação da hidrólise com ácido diluído basicamente se inicia com a difusão dos prótons através da matéria celulósica ou amiláceo, logo em seguida acontece a protonação do oxigênio de uma ligação éter-heterociclico entre os monômeros de açúcar, após isso acontece a quebra da ligação de éter ocorrendo à liberação de um carbocátion intermediário, dando o efeito de solvatação do carbocátion com a água (VÁZQUEZ, 2007).

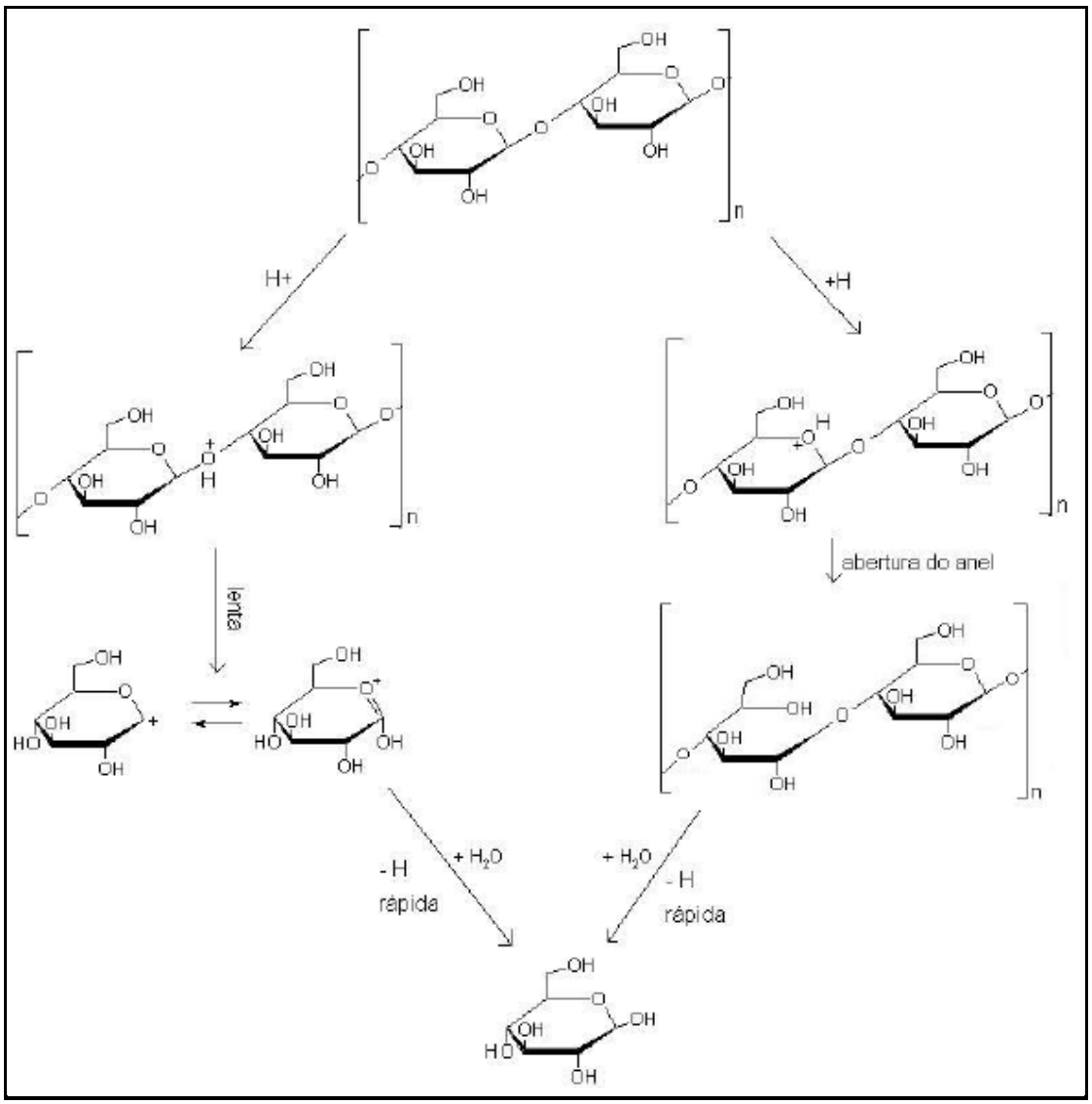

Figura 13. Mecanismo de hidrólise da celulose em meio ácido (FAN, 1987).

Outro mecanismo a nível de comparação que faz parte da hidrólise ácida é o hidrolisado de sacarose. A hidrólise ácida também forma dissacarídeos conhecidos como sacarose na maior parte que são formados quando o catalisador ácido não consegue romper totalmente as ligações para produzir monossacarídeos. Como ocorre a presença de calor e pressão, o rompimento e a quebra das moléculas de dissacarídeos é mais efetivo formando monossacarídeos. O mecanismo envolve a presença de um intermediário, formado pela protonação do oxigênio da ligação glicosídica, evoluindo lentamente para a formação de um carbânion, que por sua vez, sofre uma substituição por uma molécula de água.

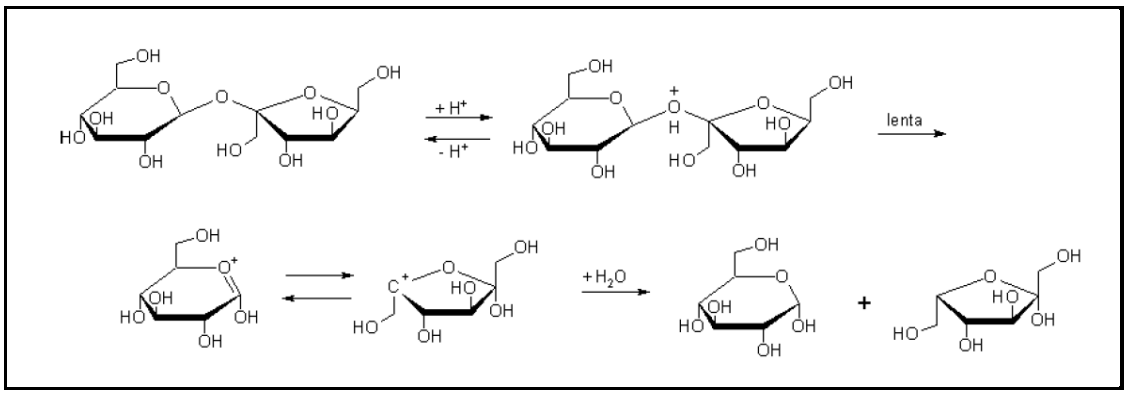

Figura 14. Mecanismo de hidrólise da sacarose em meio ácido (VAZQUES, 2006).

A vantagem de se utilizar ácidos diluídos é de não existir a necessidade de recuperação do ácido e também não se preocupar com a corrosão dos equipamentos de armazenamento (HARMSEN, 2010). A desvantagem de se utilizar baixas concentrações de ácido é que exigi maiores temperaturas e um tempo maior da catálise do ácido (HARMSEN, 2010). A aplicação pé-tratamento hidrotérmica ajuda no rompimento dos polímeros contidos no amido (SAITO, 2005). O amido é insolúvel em agua fria, as forças de ligações de hidrogênio com os grupos hidrófilos são normalmente fracas, más como o número de ligações no granulo é muito alto impede a sua dissolução (Almeida, 2012). Quando a temperatura é elevada o granulo do amido começa a inchar irreversivelmente e ocorre a gelificação tendo a entrada de água (THIEBAULT e COLONNA, 1988). Os ácidos empregados para esta técnica que apresentam bons resultados são o ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico e o ácido fosfórico (SARKAR, 2012).

Agu et al. (1997) estudou a combinação do pré-tratamento hidrotérmico com a hidrólise ácida usando como matéria-prima o resíduo peneirado de mandioca visando a produção de etanol. A realização da combinação deste tratamento, foi investigado com diferentes concentrações de ácido sulfúrico a 120°C, com tempos de reação de 30 minutos e obtiveram como resultando um rendimento de 60%, obtendo como melhor concentração ácida de 0,3 M.

Outro estudo realizado por Srinorakutara et al (2006) que combina o pré-tratamento com a hidrolise ácida, tendo como biomassa resíduos da mandioca utilizando 50 g do farelo de mandioca e 100 ml de água em diferentes concentrações de H_2SO_4 (0,2 – 5,0 M) a 60 -120 °C por 30 minutos. Este estudo mostrou que o hidrolisado em 0,6 M H_2SO_4, a 120 °C por 30 min deu o máximo de açúcar redutor em 6,1% (p/v).

A utilização de elevada temperatura na hidrólise ácida produz, além de açúcares, produtos de degradação da D-glicose formando ácido levulinico, ácido fórmico e o 5-hidroximetilfurfural. Estes produtos formados são inibidores de microorganismo que dificultam

a fermentação da levedura (SARKAR, 2012) e (TAHERZADEH, 1999). O hidroximetilfurfural pode ser degradado formando ácidos orgânicos e acetatos não desejáveis no hidrolisado (LARSSON 1999).

Tasic et al. (2009) estudou a hidrolise do amido de tubérculo da batata-doce por HCl e H_2SO_4 em diferentes quantidades de material vegetal em solução ácida. Foi observado que o rendimento de dextrose equivalente indicou (94%) e 0,04 g/L de 5-hidroximetilfurfural foram hidrolisado pelo ácido clorídrico na concentração de 1 M, 0,089 min^{-1} e na proporção de 1:2 (p/V). Foi obtido 31 g/l de etanol produzido na fermentação de hidrolisado preparado sob condições ótimas de hidrolise por leveduras comercial a 28°C armazenados em estufa por 18 horas.

Outros estudos bastantes realizados é a utilização de autoclave como é demostrado no estudo de Gaewchingduang & Pangthemthemkeerati (2010) usando uma suspensão de farelo de mandioca 2% diluída em ácido (ácido fosfórico e ácido sulfúrico) de diferentes concentrações (0,05 – 0,5 M) que foi hidrolisada em autoclave variando os níveis de temperatura entre 115 – 130 °C com tempo de reação 15 – 90 minutos. Este processo obteve a maior taxa de açúcares redutores com 0,1 M H_2SO_4 a 120°C por 60 minutos ou em 130°C por 30 minutos. Este estudo representou que o ácido sulfúrico teve maior atividade catalítica do que o ácido fosfórico.

3.5.3. Fermentação Alcoólica

Os produtos da fermentação são utilizados desde as mais remotas antiguidades. Existem registros que comprovam o uso de alimentos fabricados pelo processo de fermentação como o pão, que eram produzidos pelos egípcios antigos, assírios e babilônios. A produção de bebidas alcoólico fermentada pela extração de grãos de cereais e frutas já era conhecida antes do ano 6.000 a.C. (VILEEN, 2009).

Os romanos eram grandes consumidores de vinho, e por isso, conheciam bem as técnicas para produzir o fermento. Eles usavam o levedo natural das cascas da uva, porém não entendiam o que de fato acontecia neste processo, já que ainda, não se conhecia o mundo microscópico. Para os romanos o fenômeno do fermento era um mistério (DUARTE, 2000).

Ao longo dos anos a humanidade se beneficiou desta técnica sem entender direito como ocorria este processo fermentativo. Somente no século dezessete, o pesquisador Antony Van leeuwenhock, através da visualização em microscópio, descreveu a existência de seres tão minúsculos que eram invisíveis a ao olho nu. As composições dos compostos do processo de

fermentação não eram compreendidas até Lavoisier, em 1789, realizar uma análise sistemática sobre as substâncias presentes neste fenômeno. Lavoisier estabeleceu em 1789, com o princípio da conversão do peso mostrando que a matéria se conversa durante a fermentação. Então, ele estabeleceu que o açúcar quando fermentado gerava álcool e dióxido de carbono. Desta forma Lavoisier aplicou o primeiro método de análise quantitativa ao estudo das relações existentes entre o açúcar e seus derivados (DUARTE, 2000).

O nome fermento surgiu da observação do processo, que liberava uma espécie de fumaça, identificada mais tarde como gás carbônico. Como o material que passava por tal transformação, ficava de alguma forma aquecido, os antigos pensavam que ele estava fervendo, por isso, a denominação fermento (DUARTE, 2000.; CINELLI, 2012).

A fermentação alcoólica é o processo bioquímico que ocorre no citoplasma da levedura, responsável pela transformação de açúcar em álcool etílico (SALVATO, 2010).

A fermentação alcoólica ocorre na ausência do oxigênio utilizado os açúcares disponíveis como energia para os microrganismos (leveduras) atuarem e gerarem produtos modificados de forma a obter características desejáveis (MAIA, 2013).

Os microrganismos para a fermentação alcoólica são conhecidos como *Saccharomyces*, que usam os açúcares do mosto para seu crescimento e multiplicação, dando como produção final álcool etílico. Neste processo também ocorre a formação de dióxido de carbono (AQUARONE, 2001).

Para que ocorra a formação da fermentação alcoólica com um bom rendimento é necessário que exista alguns cuidados para o bom desempenho da levedura. Estes requisitos envolvem fatores como controle do pH, nutrientes, minerais, inibidores, temperatura e controle da quantidade de açúcar redutores (ALCARDE, 2001)

Outro aspecto que deve ser cuidado é em relação as linhagens de leveduras. Existem variações de leveduras com características especificas, onde algumas linhagens possuem resistência à alta temperatura e em meios ácidos (MOSHI *et al*, 2015).

A resposta aos diferentes tipos de estresse é uma característica fundamental na adaptação dos organismos vivos às condições adversas do ambiente. As células de *Saccharomyces cerevisiae*, quando submetidas à condição de estresse, desenvolvem uma rápida resposta molecular para reparar danos e proteger as estruturas celulares dos efeitos causados pelo estresse (SWAN *et al*, 1998., ESTRUCH *et al*, 2000).

Algumas leveduras são capazes de crescer em meio com pH entre 4,5 e 6,5 (WALKER *et al*, 1998), porém ácidos orgânicos com ácido benzoico e o ácido acético inibem o crescimento de leveduras em baixo pH (PIPER et al, 2001). Os ácidos orgânicos inibem a resposta ao

estresse de choque térmico e aumentam a frequência de mutações que causam deficiência no metabolismo respiratório de *S. cerevisiae*, quando cultivada a elevada temperatura (CHENG *et al*, 1999).

Quando se trabalha com hidrólise ácida para produção de açúcar se tem a desvantagem da formação de inibidores gerados neste processo. Alguns tipos de inibidores podem limitar, e até impedir, o consumo do substrato e reduzir a cinética de crescimento, prejudicando o desempenho da fermentação. A inibição pode também ser resultado da sinergia entre as várias substâncias presentes no hidrolisado. Entre os inibidores mais comuns estão o ácido acético, furfural e o hidrometilfurfural (HMF) (BETANGUR, 2010).

Células de *S. cerevisiae* pré-adaptadas ao estresse ácido, dependem de glicose ou de outra fonte de energia para iniciar seu metabolismo de crescimento e fazer funcionar as etapas do seu mecanismo. Com a ausência de açucares redutores e a presença de ácidos orgânicos vai ocorrer o acúmulo da formação de sais (HENRIQUES *et al*, 1997).

Para se obter resultado significativo na fermentação alcoólica é necessário analisar o meio que se está trabalhando, cuidando das variáveis que podem inibir o funcionamento celular da levedura utilizada. O objetivo deste trabalho é otimizar as melhores condições utilizado como variáveis temperatura e tempo para produção de etanol utilizando como matéria-prima os tubérculos da planta *Cyperus esculentus*.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Colheita da matéria-prima

Foi realizada a colheita no colégio Arlindo Ribeiro localizado na rodovia Br-277 em coordenadas de longitude Oriental: 51° 27’15” – Latitude Sul: 25°23’26” na cidade de Guarapuava – PR, Brasil (SEED, 2016). A colheita da planta foi retirada nos canteiros da lavoura aonde estão localizados os tubérculos em maior quantidade. A colheita foi feita de maneira manual usando uma pá para facilitar o manejo do solo. Com o final da colheita o material foi enviado para o laboratório de microbiologia da Central de Análise da UNICENTRO/CEDETEG para avaliação dos parâmetros do processo de obtenção de etanol. Na figura 15 está representado na seção (A) o estado nativo que a planta se encontra e na seção (B) a forma como chega no laboratório.

(A) (B)

Figura 15. (A) Retirada na planta *Cyperus esculentus* no seu lugar nativo. (B) Matéria-prima enviada para o laboratório.

4.2. Preparo do material

O preparo constitui no processo de manipulação dos tubérculos da planta *C. esculentus*. Sendo constituído em: lavagem, remoção das folhas, remoção das cascas e fragmentação da massa de *C. esculentus* seguindo a metodologia utilizada por Gonçalves (2007). Na figura 16

mostra os tubérculos descascados e em seguida triturados em um liquidificador.

Figura 16. Tubérculos de *C. esculentus* descascados e triturados.

Posteriormente o material foi armazenado em um congelador para que não ocorra a degradação por bactérias ou fungos. O material foi administrado de acordo com que os experimentos exigiam nas quantidades de massa. A quantidade de massa utilizada em cada experimento foi de 70 g.

4.3. Hidrolise ácida dos tubérculos da planta *C. esculentus*

4.3.1. Determinação da concentração de ácido pelo método qualitativo

Foi utilizado quatro ácidos sendo eles o ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fosfórico (H_3PO_4) e ácido nítrico (HNO_3). Segundo KIM para a utilização efetiva da hidrólise ácida é necessário escolher as melhores condições de reação, temperatura e modo de operação que minimizem este processo.

Para identificar as melhores concentrações de cada ácido foi realizado teste qualitativo e quantitativo. O teste qualitativo foi utilizado o método de Benedict ou também conhecido como solução de Benedict. As moléculas de açúcares redutores possuem na sua estrutura grupos cetonas ou aldeídos livres que podem sofrer oxidação quando estiver em solução alcalina de íons metálicos como o cobre. Os íons cúprico (Cu^{++}) são reduzidos pela carbonila dos carboidratos a íons cuprosos (Cu^{+}) formando o $(CuO)_s$, que vai indicar uma coloração vermelho tijolo. A glicídios em solução é oxidada a ácido glicurônico, reduzindo íons cúpricos a íons cuprosos. Uma observação importante é que a molécula de sacarose não sofre oxidação mesmo

sendo um açúcar redutor pois ela é um dissacarídeo que possui dois carbonos anoméricos envolvidos na ligação glicosídicas.

Na reação de hidrólise de carboidratos que são formados normalmente polidroxialdeídos e polidroxicetonas. Carboidratos que possuem sabor adocicado são conhecidos como glicose, frutose, sacarose e são chamados de açúcares redutores (MARZZOCO *et al*, 1999).

Uma forma de identificar estes açúcares simples é utilizando o teste de Benedict também conhecido como solução de Benedict. Este reagente químico tem uma coloração azulada, que foi desenvolvido pelo químico americano Stanley Rossiter Benedict, muito aplicado, por muitos anos, na determinação dos níveis sanguíneos de glicose no sangue e na urina com diagnostico da diabetes melito. Hoje em dia existem teste mais sensíveis que são muito mais práticos, por não exigirem a disponibilidade dos reagentes. Esta solução contém na sua composição citrato de sódio ($Na_3C_6H5O_7$), carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3) e sulfato de cobre ($CuSO_4$) cristalizado (GALLO *et al*, 2012).

O procedimento utilizado foi dissolver 85g de citrato de sódio e 50g de carbonato de sódio anidro em cerca de 350 mL de água quente em um balão de 500 mL. Então dissolve-se 0,5g de sulfato de cobre em água quente e adicionou na solução que contém citrato de sódio e carbonato de sódio. Em seguida completar o volume para 500 mL com água destilada. O prazo de validade desta solução é de aproximadamente 1 ano se for mantida a temperatura ambiente e em frasco limpo.

A reação que ocorre vai demonstrar se está presente ou ausente o composto redutor.

- Ausência de composto redutor em meio alcalino:

$$\underset{(Azul)}{Cu(OH)_{2(aq)}} \xrightarrow{Aquecimento} \underset{(\text{Pr}eto)}{CuO_{(s)}} + H_2O_{(aq)} \qquad \textbf{(Equação 2)}$$

- Presença de composto redutor em meio alcalino:

$$\underset{(Azul)}{Cu(OH)_{2(aq)}} \xrightarrow{Aquecimento} \underset{(Amarelo/vermelho)}{Cu_2O_{(s)}} + H_2O_{(aq)} \qquad \textbf{(Equação 3)}$$

Foram realizados experimentos para identificar qual a melhor concentração de ácido (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 e HNO_3) deve ser utilizada para a hidrólise. Se adotou procedimento em utilizar concentração de 2 $mol.L^{-1}$, 4 $mol.L^{-1}$, 6 $mol.L^{-1}$, 8 mol,L^{-1} e 10 $mol.^{-1}$. Usando hidrólise

ácida em diferentes concentrações para cada ácido, estipulando uma temperatura de 95 °C usando tempos de 90 minutos. Deve-se ressaltar que estás variáveis foram utilizadas apenas para identificar se existia a formação de AR no processo de hidrólise de cada ácido sendo que a otimização do tempo e temperatura foram realizadas através do planejamento fatorial 2^2. Utilizou 5 (cinco) tubos de ensaio para cada tipo de ácido dando no total de 20 (vinte) tubos de ensaio, devesse ressaltar que estes ensaios foram realizados em duplicata. Após o termino da hidrólise foi retirando uma alliqouta de 5 mL do mosto hidrolisado dos tubérculos de *C. esculentus* com diferentes concentrações. Enviou estas alíquotas para outros tubos limpos e em seguida colocou-se 5 mL de reagente de Benedict em cada tubo de ensaio. Por último leva-se ao banho maria por cinco minutos para aquecer todas as soluções até uma temperatura de 95 °C. Após os 5 minutos de fervura foi analisado as cores em cada tubo demostrado na figura 17.

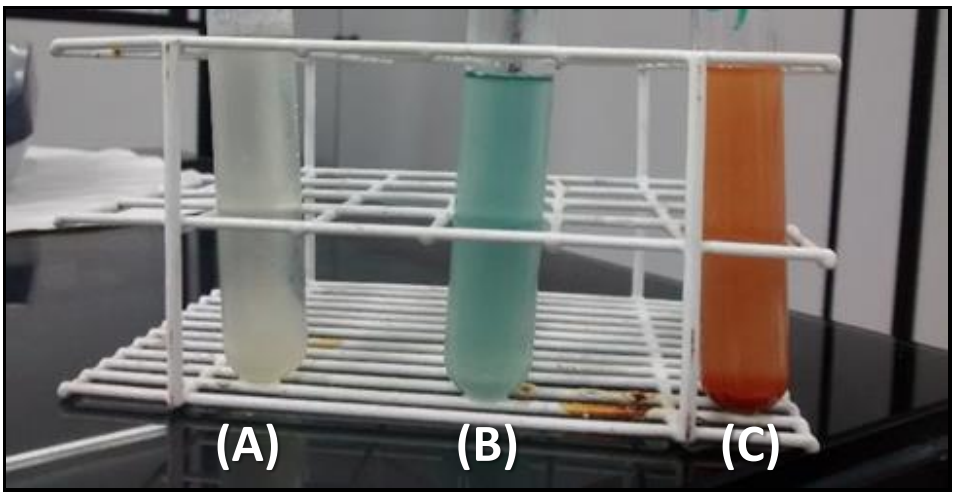

Figura 17. Tubos de ensaios com colorações diferentes de oxidação (A) tubo com quantidade mínima de AR. (B) tubo de ensaio com sem quantidade de AR. (C) tubo de ensaio com quantidades significativas para a oxidação dos ARs.

4.3.2. Determinação da concentração de ácido pelo método quantitativo.

A determinação de açúcares redutores foi realizada pelo método do DNS desenvolvido por Miller (MILLER, 1959).

O método conhecido como DNS baseia-se na redução do ácido 3,5-dinitrosalicilico a ácido 3-amino-5-nitrosalicilico e, ao mesmo tempo, na oxidação do grupo aldeído ou cetônico a grupos carboxílicos, com o desenvolvimento da cor laranja-marrom forte. Na figura 18 está ilustrado a reação deste método. Se baseou na metodologia de Maldonade (2013) tendo que realizar ajustes para a otimização do processo.

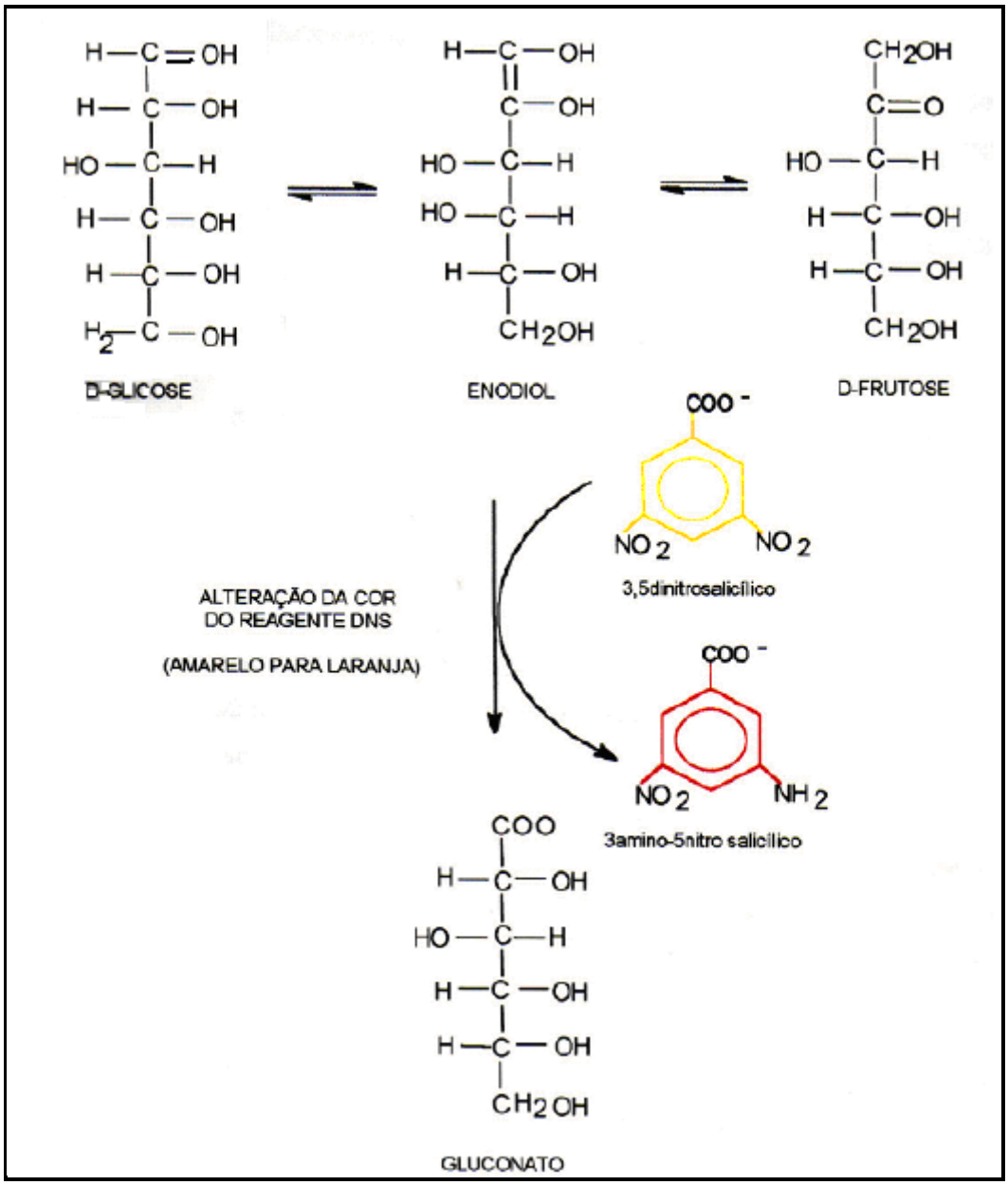

Figura 18. Reação do método DNS (MALDONADE, 2013).

Para a obtenção da solução DNS são necessários três reagentes sendo eles o ácido 3,5 – dinitrosalicílico, sal de Rochelle (Tartarato de sódio e potássio) e hidróxido de sódio. Primeiramente se preparou a solução (A) usando 60 g de tartarato de sódio potássio e diluindo para um balão de 250 mL com agua destilada. A função do sal de Rochelle é usado para impedir a oxidação do reagente pelo oxigênio dissolvido. Em seguida foi preparado a solução (B) usando uma solução de hidróxido de sódio 2 $mol.L^{-1}$ e 2,0 g de ácido 3,5-nitrosalicilico. Para a diluição completa do ácido 3,5-dinitrosalicílico foi usado uma chapa de aquecimento um bequer conteúdo 120 mL de água destilada com uma temperatura de 60 °C sendo agitado constante

com uma barra magnética. O ácido deve ser adicionado lentamente até ocorre a diluição total. Depois de diluir totalmente o ácido foi adicionado à solução de hidróxido de sodio formado a solução (B). No caso da utilização do hidróxido de sódio vai atuar como redutor da ação de glicose sobre o ácido 3,5-dinitrosalicílico.

Com o preparo das duas soluções foi colocado a solução (A) em um frasco de 500 mL e em seguida adicionado a solução (B) formado a solução de DNS. A forma de armazenamento desta solução e usar um frasco limpo e escuro envolvido com papel alumínio em um local com temperatura ambiente isento de iluminação solar.

Com a solução de DNS pronta foi então regado uma curva padrão no espectrofotômetro UV_VIS Gehaka Labstore código VIS 320 G. Para a construção desta curva foi preparado uma solução padrão de glicose com concentração de 10 mM. Esta solução foi diluída em 5 tubo de ensaio de modo que as concentrações de 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 g/L. No total foi utilizado 6 tubos contando com o banco. Na figura 19 estão os valores da curva padrão de açúcar redutor construída através do espectrômetro UV-VIS comprimento de onda λ= 540 nm, permitindo a quantificação da quantidade de açúcar redutor. A tabela 4 mostra as proporções utilizadas para realizar a construção da curva de glicose.

Tabela 4. Preparação das soluções para construção da curva de glicose.

Tubo	**Solução de glicose (mL)**	**H_2O (mL)**	**DNS (mL)**	**Abs (540 nm)**	**[Glicose] (µmol. mL^{-1})**
Branco	0	1,0	1,0	0	0
1	0,1	0,9	1,0	0,029	1,0
2	0,2	0,8	1,0	0,087	2,0
3	0,4	0,6	1,0	0,184	4,0
4	0,6	0,4	1,0	0,303	6,0
5	0,8	0,2	1,0	0,397	8,0
6	1,0	0,0	1,0	0,611	10,0

A figura 19 contém o gráfico da curva padrão usada para analisar a quantidade de açúcar redutor no mosto hidrolisado de *C. esculentus.*

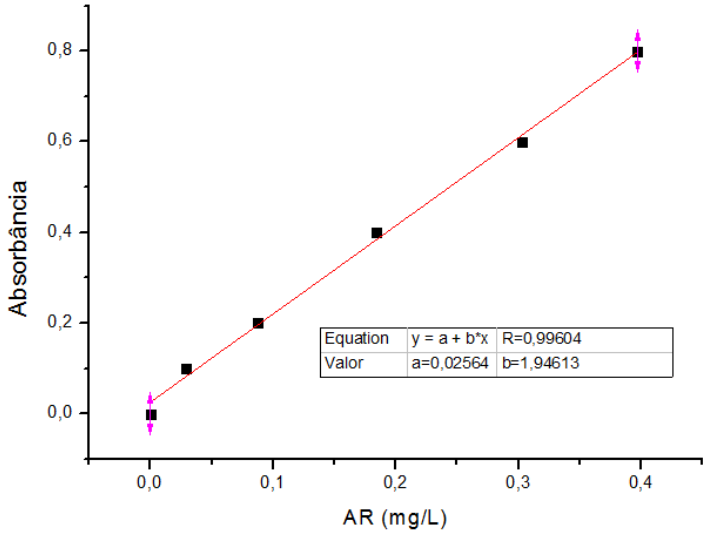

Figura 19. Curva de açúcar redutor para análise dos açúcares redutores formados pela hidrólise ácida dos tubérculos da planta *C. esculentus*.

A curva de açúcar redutor obteve um R^2=0,996 validando o método utilizado para quantificar açúcares redutores nas amostras hidrolisadas por ácido.

Foi utilizado quatro ácidos sendo eles o ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fosfórico (H_3PO_4) e ácido nítrico (HNO_3). A hidrolise foi realizada em um bequer de 400 mL adicionando 70 g de matéria-prima e 100 mL de ácido com concentração determinada. Foi utilizado uma chapa de aquecimento com agitação magnética onde realizou o processo de hidrólise. O bequer contendo a matéria-prima e o catalisador foram colocados em cima da chapa de aquecimento com agitação. Na figura 20 demonstra como foi realizado a hidrolise ácida.

Figura 20. Procedimento da hidrólise ácida.

O mecanismo de hidrólise ácida promove a formação de açúcares redutores e também a redução da quantidade da matéria prima. Na figura 21 está representado o mecanismo da catalise ácida formado açúcar redutor e reduzindo a matéria-prima.

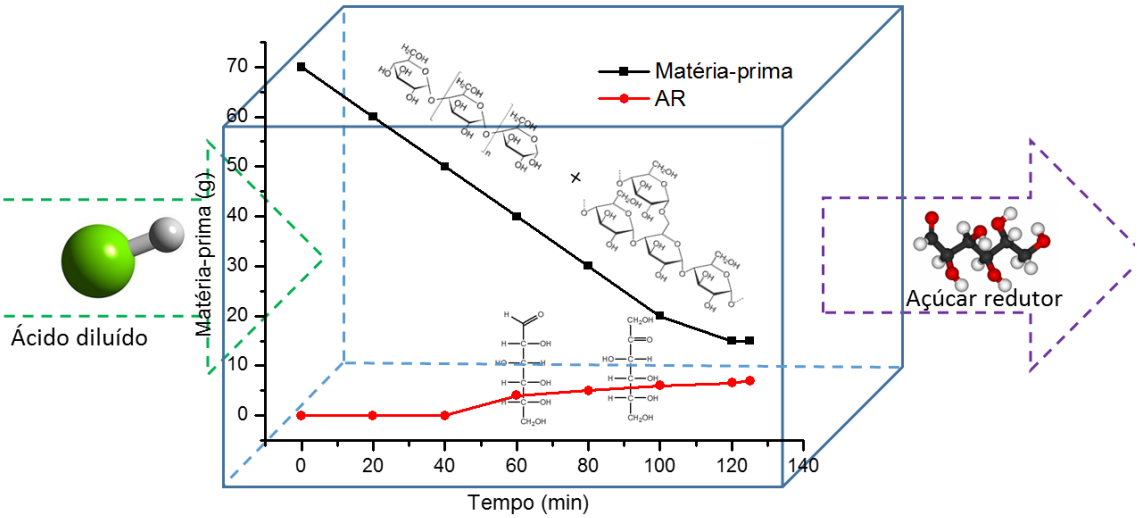

Figura 21. Mecanismo de hidrólise ácida.

As vantagens de seu utilizar ácidos diluídos é de não existir a necessidade de recuperação do ácido e também não se preocupar com a corrosão dos equipamentos de armazenamento (HARMSEN, 2010). Outra vantagem de se utilizar ácidos diluídos é que a quantidade de base para fazer a correção do pH é menos. A desvantagem de se utilizar baixas concentrações de ácido é que exigi maiores temperaturas e um tempo maior da catalise do ácido (HARMSEN, 2010).

A utilização de elevada temperatura na hidrólise ácida produz, além de açúcares, produtos de degradação da D-glicose formado ácido levulinico, ácido fórmico e o 5-hidroximetilfurfural. Estes produtos formados são inibidores de microorganismo que dificultam a fermentação da levedura (SARKAR, 2012.; TAHERZADEH, 1999). O hidroximetilfurfural pode ser degradado formando ácido orgânicos e acetatos não desejáveis no hidrolisado (LARSSON, 1999).

Depois da hidrolise realizada com determinado tempo e temperatura foi feito o peneiramento para separar a fase liquida da solida. Antes de realizar a correção do pH foi retirado uma alíquota 5 mL para realizar o teste qualitativamente e 1 ml para o teste quantitativamente para determinar açúcares redutores na solução. Estes testes foram os mesmos

realizados para identificação das melhores concentrações de ácido.

Então se deu continuidade nas etapas para produção de etanol utilizando a fase liquida onde foi titulada para realizar a correção do pH com hidróxido de sódio (NaOH) em uma concentração de 40% (v/v). O pH do mosto foi ajustado entre 5 e 6 onde é o pH para utilizar o fermento. O ajuste do pH está representada pela figura 22.

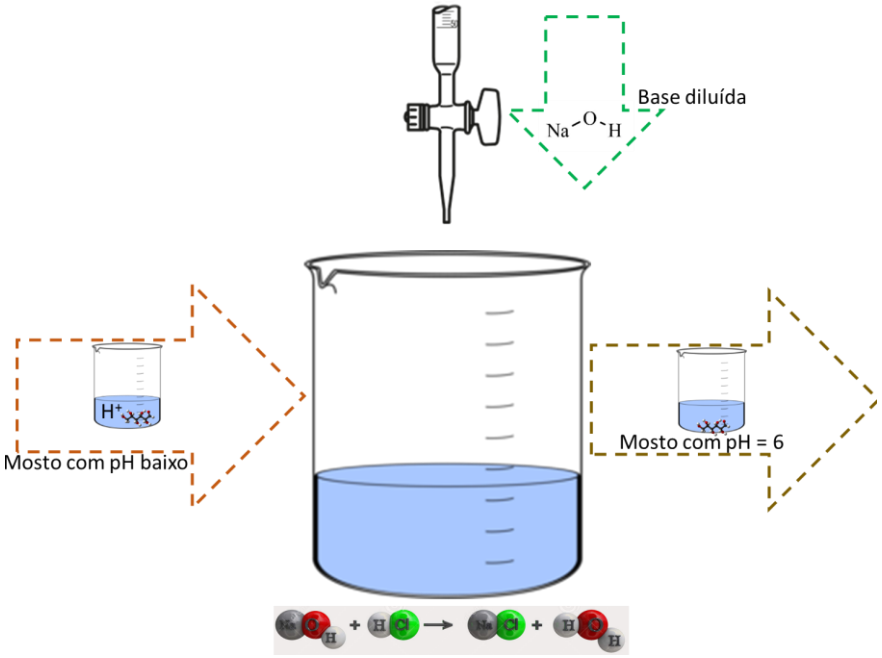

Figura 22. Procedimento de titulação com NaOH para ajuste do pH do mosto.

4.3.3. Fermentação do mosto com o fermento thermo-resistente

Depois de realizado a correção do pH o mosto estava preparado para ser fermentação. Foi utilizado 1,5 gramas de fermento thermo-resistente doados pela empresa LNF Latino Americana – RS. Na figura 23 esta apresentado a embalagem do fermento usado nos experimentos.

Figura 23. Levedura thermo-resistente.

O fermento thermo-resistente foi escolhido porque os fermentos comerciais não produziam uma quantidade significativa de álcool. Está baixa produção de álcool é pelo fato dos fermentos não resistirem aos compostos organismo inibidores e a determinadas temperaturas. O fermento thermo-resistente consegue fermentar uma quantidade de açúcar mesmo existindo inibidores no mosto.

Para otimizar esta quantidade de fermento foi realizado testes fermentativos em mostos açucarados onde existia uma quantidade suficiente para a realização da fermentação. Então foi adicionado 4 g de glicose em 5 bequer de 100 mL e regulado o grau brix de cada um para 15%. Depois deste procedimento foi feito a fermentação usando 0,5;1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 gramas de fermento thermo-resistente. O melhor resultado da fermentação foi de 1,5 g dando uma quantidade de teor de álcool de 89 °GL. Então se utilizou esta quantidade de fermento para todos os experimentos.

O mosto com o pH ajustado foi transferido para uma garrafa onde adicionou 1,5 g de fermento e em seguida lacrada. A garrafa foi transferida para uma estufa em uma temperatura

de 36 °C onde foi aguardado 24 horas. Na figura 24 está representado o processo de fermentação para a produção de álcool.

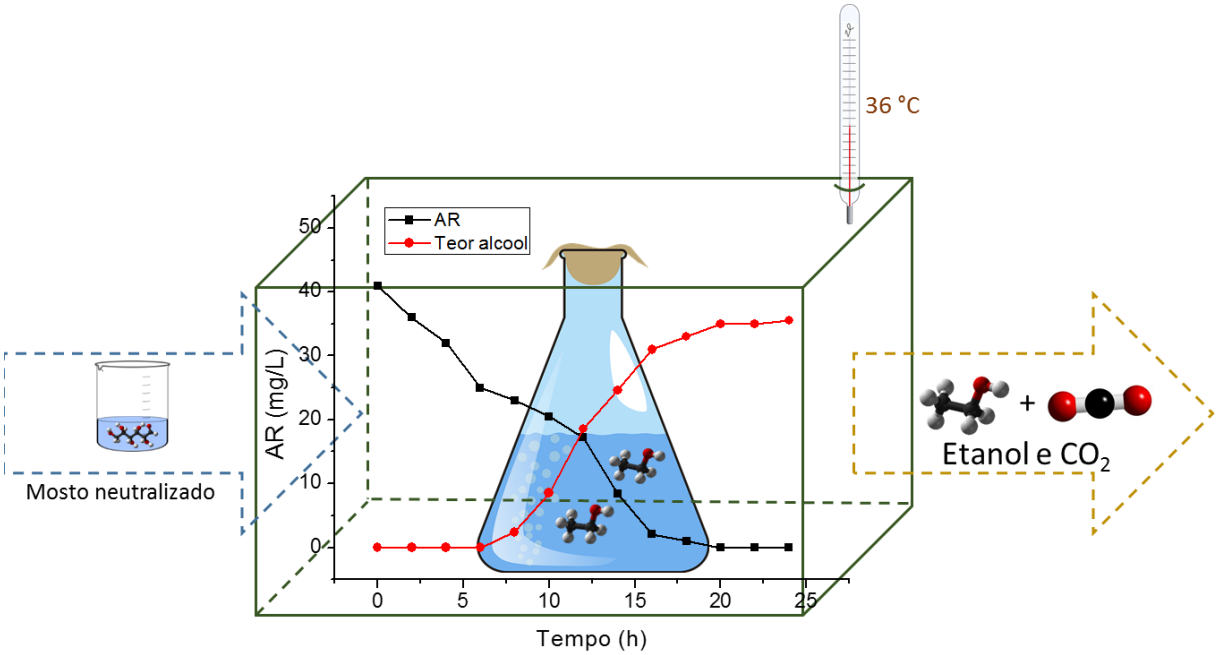

Figura 24. Processo de fermentação para a produção de álcool através dos tubérculos de *C. esculentus.*

Após aguardar o tempo de 24 horas foi observado que a garrafa apresentava uma pressão interna feita pelo CO_2 produzido e quando foi aberta este gás foi liberado. Na figura 25 apresenta a garrafa antes de ser aberta para o processo de destilação.

Figura 25. Garrafa com solução alcoólica fermentada.

A solução alcoólica fermentada e finalmente enviada para um balão de fundo chato de 200 mL contém perolas de vidro sendo acoplado em um aparato de destilação simples. Na realização desta destilação foi utilizado uma chapa de aquecimento e um banho de silicone embaixo do balão de fundo chato para conseguir controlar a temperatura na região 70 a 75 °C onde o etanol é volátil. O aparato de destilação está demonstrado na figura 26.

Figura 26. Aparato de destilação simples com banho de silicone.

No processo de destilação simples foi adotado o método de produção em coluna de destilação simples. Durante a destilação foi realizado em três frações: cabeça (15% do volume destilado), corpo (60% do volume destilado) e cauda (15% do volume destilado). A composição de cada fração está correlacionada com a temperatura de ebulição dos compostos presentes no mosto. A fração cabeça é rica em metanol e ácido, na fração coração é destilado o produto principal sendo o etanol e na fração cauda são encontrados os compostos com altas temperaturas de ebulição formados como subprodutos. A primeira gota demorou o tempo de aproximadamente 30 minutos onde se deixou cair mais algumas gotas então ouve a troca do balão para deixar a fração do produto principal ser destilada sem interferência de outros

produtos. Passados aproximadamente 2 horas é novamente tocado o balão para capturar as gotas com compostos formadores de subprodutos.

O tempo total de destilação foi normalmente aguardado por três horas. Na obtenção do produto final que é o etanol dos tubérculos de *C. esculentus* em uma quantidade na média de 10 mL foi então realizado as análises físico-químicas.

4.4. Análise físico-químicas do etanol de tubérculos de *C. esculentus*.

4.4.1. Potencial hidrogeniônico (pH).

Este método consiste na medição da diferença de potencial entre os eletrodos de pH (trabalho ou indicador) e de referência prata/cloreto de prata. O valor de pH obtido por este método não é comparável a valores de pH em soluções aquosas. Este método e referente a norma NBR 10891 para a determinação da pH (ANP, 2009).

4.4.2. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica tem por definição medir a capacidade de conduzir corrente elétrica por íons presentes em uma solução. Onde se utiliza uma célula de condutividade elétrica de platina não platinizada com constante (K) de 0,1 cm-1 e uma sonda que mede a temperatura, sendo que eles vão estar ligados a um medidor de condutividade elétrica com resolução de 0,01. Este método e referente a norma NBR 10547 para a determinação da condutividade elétrica (ANP, 2009).

4.4.3. Cor e Aspecto

Para determinar a cor e o aspecto é colocada a amostra contra luz, observado com cuidado à existência de impurezas suspensa ou depositadas no fundo do recipiente e a coloração da amostra (ANP, 2009). Este método e referente a norma NBR 14954 para a determinação do aspecto (ANP, 2009).

4.4.4. Alcoômetro

O alcoômetro também conhecido em alguns casos com alcoolômetro é usado para

determinar a quantidade de teor de álcool em uma solução água mais álcool na faixa de 0 a 100 °GL. Indica o valor em porcentagem com unidade °GL que significa “Gay Lussac” (INCOTERM, 2008). Existem alcoômetros manuais e alcoômetros digitais. No caso deste trabalho foi utilizado um alcoômetro digital da marca OWAY numeração do modelo OW-D6 contido no laboratório de combustível enviado continuamente para aferição no instituto nacional de metrologia, qualidade e tecnologia - INMETRO.

4.4.5. Espectrofotometria UV-visível

A espectrofotometria UV-visível é uma técnica analítica que utiliza a radiação eletromagnética na faixa do ultravioleta-visível para obter informações quantitativas sobre a amostra. O método é baseado na medida da radiação monocromática absorvida pelo analito, que envolve transições eletrônicas entre os níveis energéticos moleculares (ANVISA, 2008). O modelo utilizado em todas as amostras analisadas foi um espectro ultravioleta da marca Gehaka Labstorre código VIS 320 G.

4.4.6. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações morfológicas e topográficas da superfície de sólidos. Na caracterização, permite analisar a porosidade e homogeneidade do material.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas pelo MEV VEGA3 da TESCAN com detector SE e filamento de tungstênio a 20 kV e WD de 10 e 15 mm. Está análise foi realizada no laboratório de bioenergia: Centro de pesquisas Avançadas Ambientais Bioenergéticas e Biotecnológicas – AMIBOTEC.

A morfologia da biomassa produzida pela *Cyperus Esculentus* foi analisada a partir de microscopia eletrônica de varredura, na figura 1 pode-se observar, a esquerda, uma imagem de baixa magnitude, onde se observa uma massa homogênea e algumas estruturas intrínsecas da planta como a região central do rizoma, observado na imagem a esquerda de mais alta magnitude. Nesta região estão contidos micro-vasos com dimensões menores onde são chamados de xilemas que ajudam na irrigação da planta ocorrendo por estes vasos a condução de água, nutrientes inorgânicos e sais minerais. Na figura 27 está demonstrado a superfície estrutural dos tubérculos da planta *Cyperus esculentus.*

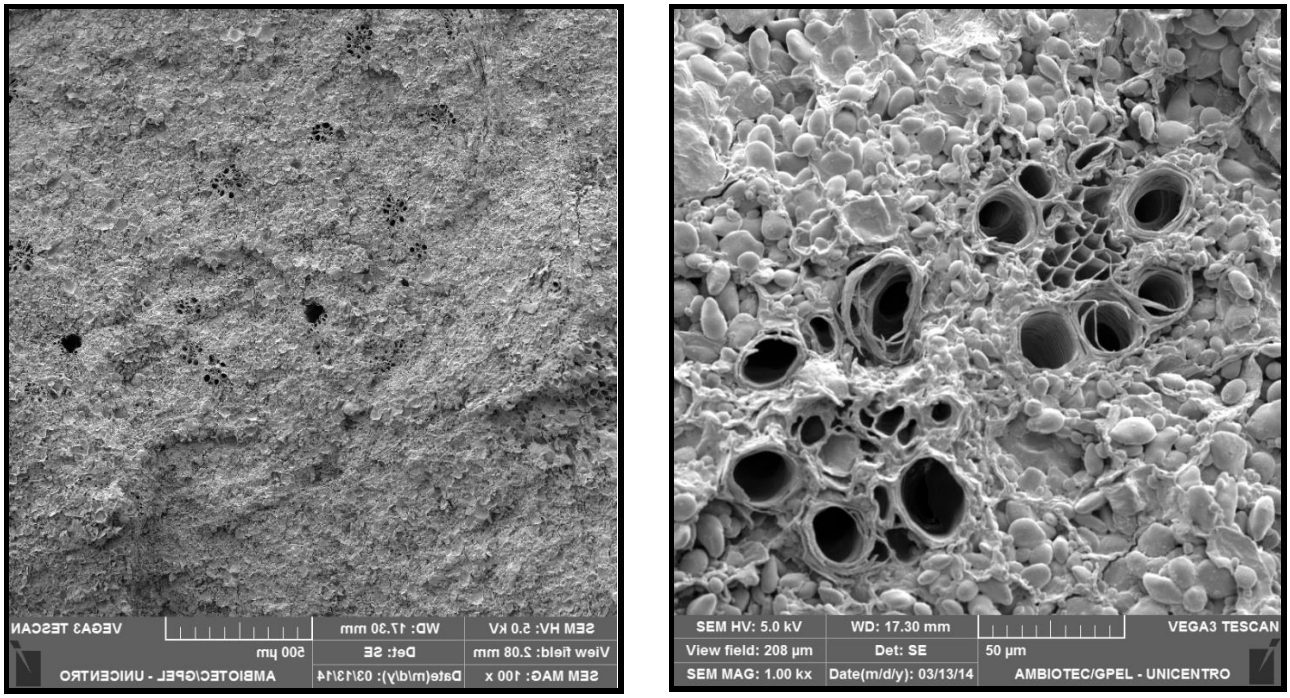

Figura 27. Microscopia eletrônica de varredura da região transversal do tubérculo de planta *Cyperus esculentus* Iin nautra) analisando sua superfície estrutural em diferentes magnitudes.

A *C. esculentus* classifica-se como uma raiz monocotiledônea que tem como característica folhas com nervuras paralelas, seus caules têm tecidos vasculares (tecidos que transportam água e nutrientes distribuídos num complexo de arranjo de (micro-vazo), característica essa comprovada pelas imagens obtidas.

4.4.7. Espectrofotometria na região do infravermelho

Os métodos espectroscópicos são baseados na interação da radiação eletromagnética com a matéria. As moléculas, quando absorvem radiação infravermelha, são excitadas a estados vibracionais e rotacionais de maior energia. Esta técnica é bastante utilizada em analises orgânicas qualitativa. Para obtenção da analise o álcool através dos espectros de infravermelho, será utilizado um espectrômetro IR640 Agilent. O método utilizado será ABNT NBR 15441 (ANP, 2013).

4.4.8. Análise elementar

A Análise Elementar é uma técnica para determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio em uma amostra. Suas principais aplicações envolvem o estudo de

amostras líquidas e sólidas, resultantes de sínteses orgânicas e formação de complexos, síntese de polímeros, amostras geológicas, ambientais e derivados de petróleo, entre outras.

Foi realizada a análise elementar dos tubérculos da planta *C. esculentus* observou-se a composição descrita na tabela 5.

Tabela 5. Composição de análise elementar da planta *Cyperus esculentus*.

Elementos	Teórico (% m/m)
Carbono	38,23 ± 0,22
Hidrogênio	6,71 ± 0,02
Nitrogênio	1,00 ± 0,12
Oxigênio	53,06 ± 0,01

Esta análise foi realizada no laboratório da central de análise da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR.

4.4.9. Poder calorifico

O poder calorifico é um excelente parâmetro avaliar a potencialidade energética de combustíveis de biomassa (BRAND, 2010; FRIEDL et al., 2005), sendo definido como a quantidade de energia liberada na combustão completa de uma unidade de massa do material combustível. O poder calorifico é chamado de superior (PCS) quando a combustão se efetua a volume constante e no qual a água formada durante o processo e condensada e o calor latente do vapor d'água não é perdido (BRAND, 2010; FRIEDL et al.,2005).

Para se medir este poder calorifico é normalmente utilizado bombas calorimétricas que através de uma ignição promovem a explosão deste combustível e analisando a quantidade de energia liberada pela queima.

4.5. Planejamento Fatorial – Análise de variância e superfície de resposta.

Para determinar as condições experimentais que otimizem os valores de açúcar redutor e teor de álcool nas amostras resultante da reação de hidrólise ácida, um planejamento fatorial com duas variáveis e um ponto central foram avaliados. As variáveis estudadas foram: tipo de ácido, tempo e temperatura. Na tabela estão fornecidas as variáveis do tempo e temperatura para cada tipo de ácido. Na tabela 6 está demonstrado as variáveis utilizadas para hidrólise e na tabela 6 está representado a matriz com todos os intervalos estudando.

Tabela 6. Intervalo das variáveis para Planejamento Fatorial 2^2 do hidrolisado dos tubérculos da *C. esculentus.*

Fatores	Unidades	Níveis Reais		
		-1	0	1
Temperatura	°C	70	90	110
Tempo	Minutos	60	90	120

A matriz experimental para o planejamento fatorial está representada na Tabela 7. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Tabela 7. Matriz do Planejamento Fracionário 2^2 realizado para a otimização das condições de hidrólise ácida.

Ordem de ensaios	Tempo de hidrólise (minutos)	Variáveis codificadas	Temperatura (°C)	Variáveis codificadas
1	90,00	0	70,00	-1
2	120,00	1	110,00	1
3	120,00	1	90,00	0
4	90,00	0	110,00	1
5	120,00	1	70,00	-1
6	60,00	-1	70,00	-1
7	90,00	0	90,00	0
8	90,00	0	90,00	0
9	60,00	-1	110,00	1
10	60,00	-1	90,00	0
11	90,00	0	90,00	0

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise qualitativa e quantitativa de açúcar redutor

5.1.1. Análises realizadas para encontrar as melhores concentrações dos ácidos.

Nos testes qualitativos foi utilizado o método de Benedict que apontou a existência de AR formado pela hidrólise dos ácidos. Este teste indicou pela coloração se foi possível produzir quantidade de AR. Os ácidos clorídrico, sulfúrico e fosfórico apresentaram cores intensas avermelhadas já no caso do ácido nítrico obtivesse uma coloração mais fraca com aspecto alaranjado. As concentrações que apresentaram melhores colorações para o teste de Benedict foram para o ácido clorídrico com concentração de 10 $mol.L^{-1}$, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido fosfórico (H_3PO_4) com concentração de 6 $mol.L^{-1}$ e o ácido nítrico mesmo não apresentando uma coloração avermelhada no seu teste teve como mudança na coloração na concentração de 8 $mol.L^{-1}$.

Através do método DNS (3,5 – dinitrosalicilico) foi possível quantificar os açúcares redutores formados e também analisar se o teste do método de Benedict está em conformidade com os valores quantitativos.

Para realizar o teste da melhor concentração com o método DNS foi estudado diferentes concentrações de ácido com 2 $mol.L^{-1}$,4 $mol.L^{-1}$,6 $mol.L^{-1}$,8 $mol.L^{-1}$ e 10 $mol.L^{-1}$. Após realizar a hidrólise com os ácidos com diferentes concentrações foi retirado uma aliquota de cada hidrolisado e analisado em um aparelho UV-VIS.

As melhores concentrações de ácido que possibilitaram a formação de AR estão demonstradas na tabela 8.

Tabela 8. Teste quantitativo pelo método DNS para identificar a melhor concentração de cada ácido no processo de hidrólise.

Ácido	Concentração ($mol.L^{-1}$)	Quantidade de AR ($mg.L^{-1}$)
Ácido clorídrico (HCl)	10	0,248
Ácido sulfúrico (H_2SO_4)	6	0,123
Ácido fosfórico (H_3PO_4)	6	0,138
Ácido nítrico (HNO_3)	8	0,039

O resultado quantitativo analisado pelo método DNS mostraram que o teste de Benedict está em conformidade com as indicações de coloração. Isto comprova que estas concentrações de ácidos são as melhores para realizar o processo de hidrólise dos tubérculos de *C. esculentus*. Os dois testes validaram a capacidade de formação de AR em determinada concentração de ácido.

5.2. Hidrólise ácida com o ácido clorídrico – $HCl_{(aq)}$

5.2.1. Açúcar redutor (HCl)

Os resultados de açúcar redutor foram obtidos através da curva padrão de açúcar redutor construída no espectro UV-VIS. Na figura 28 estão representados todos os resultados de açúcar redutor hidrolisados pelo ácido clorídrico junto com a curva padrão de açúcar redutor.

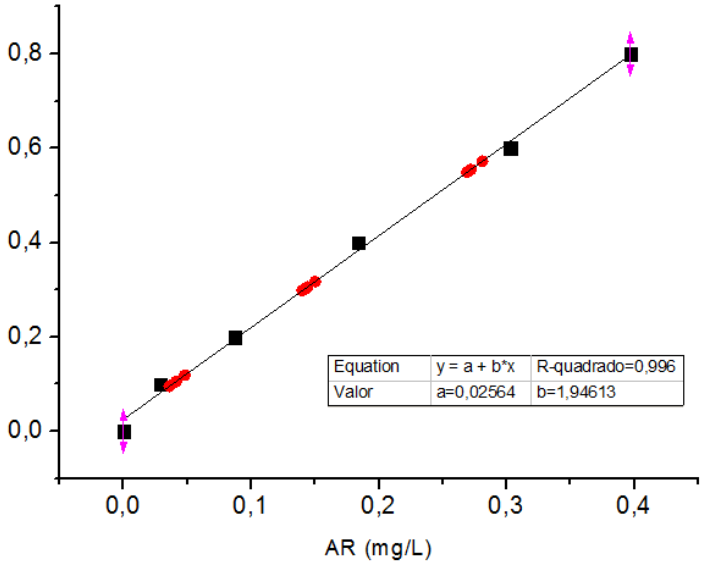

Figura 28. Curva construída de açúcar redutor com os resultados da hidrólise com o ácido clorídrico.

A figura 28 indica que a hidrólise com o ácido clorídrico mostrou que os resultados analisados se ajustaram com a curva padrão construída de AR com um R^2= 0,996. O melhor valor indicado pela curva foi de 0,281 ± 0,01 mg/L de AR no ensaio 8 com o tempo de 90 minutos e temperatura de 90 °C.

5.2.2. Planejamento fatorial – hidrólise do ácido clorídrico

A matriz de ensaios esta apresentada na tabela 9 a serem executados pelo emprego do catalisador ácido clorídrico (HCl). Para obter maior confiança nos valores foi realizado em triplicata cada ensaio.

Tabela 9. Matriz experimental e resposta da hidrólise do ácido clorídrico.

Ordem padrão dos ensaios	Ordem dos ensaios	Variáveis reais		Resposta
		Tempo de hidrólise (min)	Temperatura (°C)	Resposta (mg. L^{-1})
5	1	90,00	70,00	0,141 ± 0,003
4	2	120,00	110,00	0,048 ± 0,002
7	3	120,00	90,00	0,144 ± 0,005
8	4	90,00	110,00	0,140 ± 0,006
2	5	120,00	70,00	0,150 ± 0,002
1	6	60,00	70,00	0,036 ± 0,007
9	**7**	**90,00**	**90,00**	**0,272 ± 0,003**
10	**8**	**90,00**	**90,00**	**0,281 ± 0,005**
3	9	60,00	110,00	0,041 ± 0,002
6	10	60,00	90,00	0,142 ± 0,002
11	**11**	**90,00**	**90,00**	**0,262 ± 0,002**

Os resultados na tabela 9 mostram que os fatores estudados não possuem variação nos valores dos ensaios 7, 8 e 11 de AR. Esta variação é atribuída as variáveis, como tempo de 90 minutos e temperaturas de 90 °C. A temperatura de 90 °C mostrou que para a hidrólise com o ácido clorídrico produz uma maior quantidade de açúcar redutor. Observa que temperaturas muito elevadas não produzem uma quantidade significativa de açúcar redutor com a catalise do ácido clorídrico. Ao aumentar a temperatura na faixa de 110 ± 3 °C os açúcares redutores formados pela catalise do ácido clorídrico começam e ser degradados e formam compostos orgânicos inibidores de fermentação como o furfural e o hidroximetilfurfural (TASIC, 2009).

A partir da validação dos parâmetros de estudo, obteve-se o modelo quadrático nos dados experimentais obtidos nos ensaios que representam a obtenção de açúcares redutores a partir da hidrólise com ácido clorídrico dos tubérculos da *C. esculentus.* (equação 4).

$$AR = +0.26 + 0.021 * A - 0.016 * B - 0.027 * A * B - 0.100 * A^2 - 0.10 * B^2 \quad \textbf{(Equação 4)}$$

As variáveis independente e dependente foram ajustadas à equação 4 do modelo de segunda ordem e examinadas em termos da qualidade do ajuste. A ANOVA foi utilizada para avaliar a adequação do modelo e os resultados são mostrados na tabela 10.

Tabela 10. Sumário dos resultados da ANOVA para o ácido clorídrico.

Fonte	Soma dos quadrados	g.l.	Média dos quadrados	f-valor	p-valor Prov > F
Modelo	0,078	5	0,0,16	18,52	0,0031
A	$2,521 \times 10^{-3}$	1	$2,521 \times 10^{-3}$	3,01	0,1433
B	$1,601 \times 10^{-3}$	1	$1,601 \times 10^{-3}$	1,91	0,2254
AB	$2,862 \times 10^{-3}$	1	$2,862 \times 10^{-3}$	3,42	0,1238
A^2	0,025	1	0,025	30,13	0,0027
B^2	0,027	1	0,027	31,66	0,0025
Residual	$4,188 \times 10^{-3}$	5	$8,376 \times 10^{-4}$		
Falta de ajuste	$4,110 \times 10^{-3}$	3	$1,370 \times 10^{-3}$	35,13	0,0278
Erro puro	$7,800 \times 10^{-5}$	2	$1,370 \times 10^{-3}$		
Total	0,082	10			

Nota-se na tabela 10 que os dois fatores tiveram efeitos significativos na quantidade de AR. Quando o p-valor (Prob > F) é menor que 0,05, os valores apresentados pelo modelo são significativos. Os efeitos estatisticamente significativos foram observados nos fatores A^2 e B^2, os quais demonstraram um *P*-valor menor que 0,05. O fator que se mostrou significativo foi o tempo de hidrólise para a formação de açúcar redutor usando o ácido clorídrico como catalisador.

Estas quantidades de açúcares redutores favoráveis para fermentação implicam que a hidrólise realizada pelo ácido clorídrico, pode ser adequadamente explicado pelo modelo escolhido. A análise de variância revelou que o modelo com interação dos dois fatores derivada da metodologia de planejamento fatorial 2^2, é adequado para descrever o comportamento da hidrólise do ácido clorídrico na formação de AR através dos tubérculos da planta *C. esculentus* usando como variáveis o tempo e a temperatura.

O valor do coeficiente de correlação (R^2) fornecido, mede o quanto a variabilidade dos valores das respostas observadas pode ser explicada por fatores experimentais e as suas interações. Quanto mais próximo o valor de R^2 chegar perto de 1,00 melhor a previsão de resposta. A tabela 11 mostra os valores de R^2 para se averiguar os valores do coeficiente de correlação.

Tabela 11. Desvio padrão e R^2 para a hidrólise com o ácido clorídrico.

Desvio padrão	0,029	R^2	0,9505
Média	0,15	R^2 ajustado	0,8975
C.V. %	19,13	R^2 predito	0,5704
PRESS	0,035	Precisão adequada	10,903

Nota-se na tabela 11 que o coeficiente (R^2) para a equação de regressão obtido da ANOVA é 0,9505. Isto indica que esse modelo se encaixa com os dados experimentais com limite de confiança de 95%. A tabela 11 também mostra uma Previsão Adequada (10,903) maior que 4,00, indicando que o modelo pode ser utilizado para explorar diferentes respostas apontamentos para estudos futuros de aperfeiçoamento do processo de hidrólise do ácido clorídrico na formação de AR utilizado a planta *C. esculentus*. Para isso, é necessário utilizar o tempo de hidrólise de 90 minutos com temperaturas de 90 ± 5 °C.

A superfície de resposta gerada pela ANOVA é mostrada na figura 29.

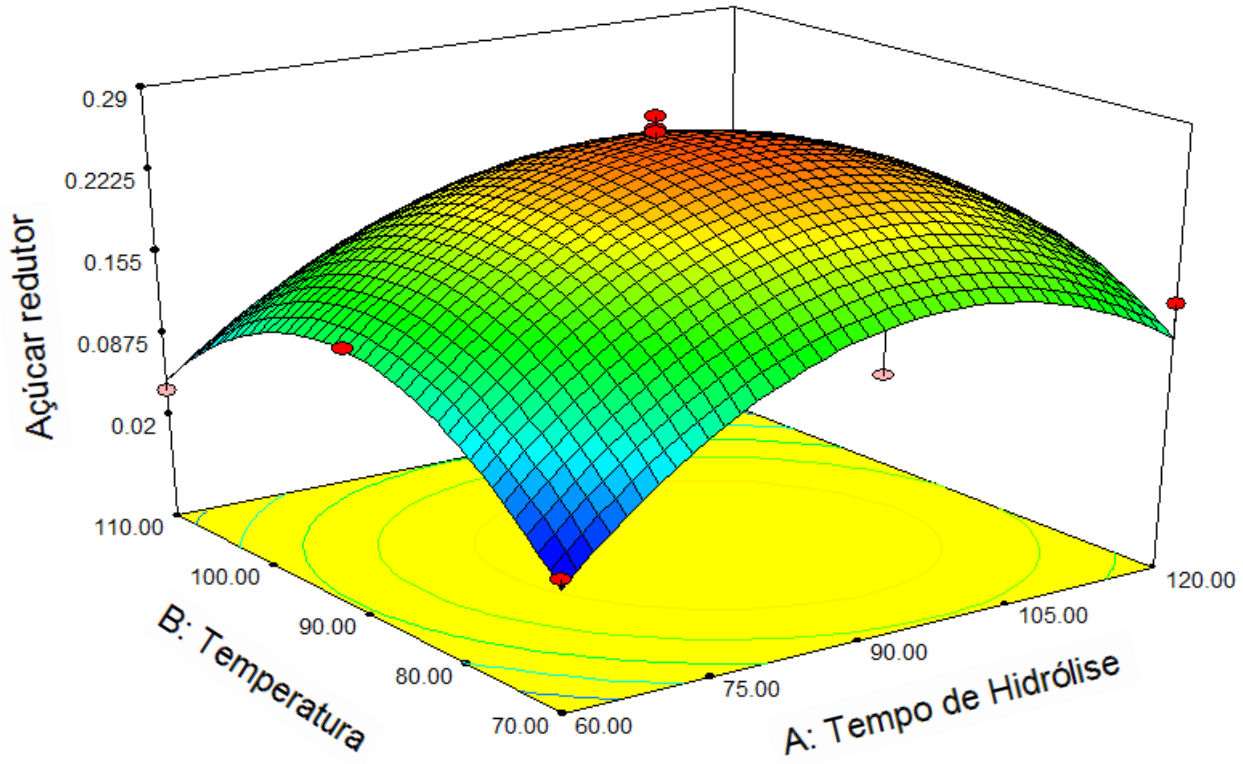

Figura 29. Superfície de resposta utilizado a hidrólise do ácido clorídrico para a produção de AR usando os tubérculos da planta *C. esculentus*.

satisfatórios para a quantidade de AR. Como o modelo utilizado é significativo, obteve-se que a situação onde os tubérculos foram hidrolisados confirma a favorável formação de AR para serem fermentados. Na figura 30 estão resultados de valores preditos versus observados para o planejamento fatorial.

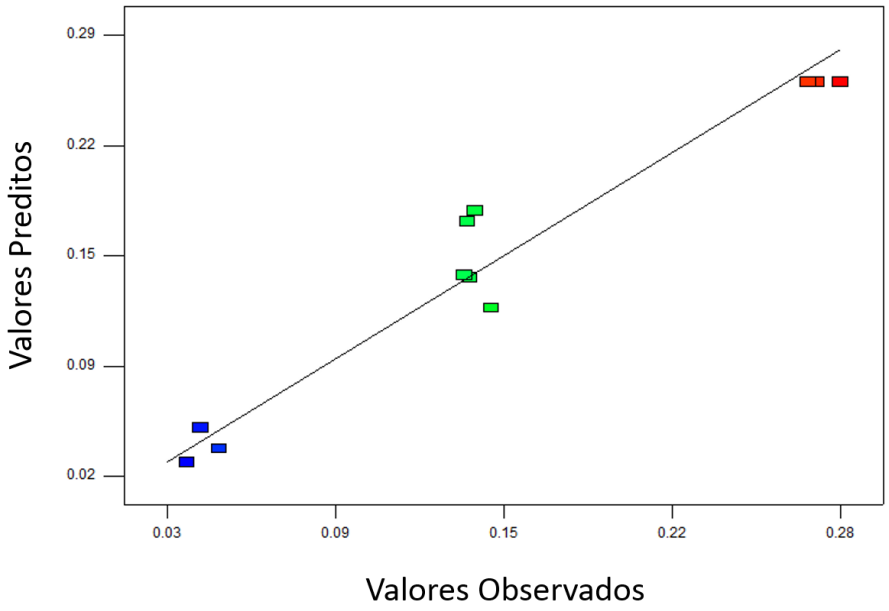

Figura 30. Valores preditos versus observados para a produção de AR através da hidrólise com o ácido clorídrico.

Na figura 30, apresenta os valores experimentais que estão em 95,05% ajustado ao modelo predito.

Nota-se que essas situações são observadas tanto na superfície de resposta quanto nos valores de AR da tabela 9. Esses resultados são os ensaios 7,8 e 11, nos quais, o valor de AR ficou muito elevado que os demais. Nesses três experimentos a hidrólise do ácido clorídrico possibilitou a quebra efetiva dos carboidratos contidos no amido dos tubérculos da *C. esculentus* liberando uma quantidade significativa de AR (Bemiller, 2009).

Com esses resultados calculados, o estudo prosseguiu somente com as variáveis destes dois ensaios.

Os resultados dos três ensaios com maior quantidade de açúcar redutor mostram que existe duas situações onde a hidrólise do ácido clorídrico pode apresentar grande eficiência:

(1°) O ácido clorídrico é um monoácido forte que possui uma constante de ionização (Ka) elevada, isto quer dizer que quando maior o Ka maior a quantidade de íons H^+ são liberados na solução (SKOOG, 2005). Estes íons H^+ que são responsáveis em fazer as quebras dos carboidratos contidos no amido (FAN, 1987). Junto deste fato a constante de ionização varia apenas com a temperatura. A reação do ácido clorídrico não é reversível tendo apenas o sentido da formação dos produtos, admitindo que este ácido ioniza totalmente em solução.

(2°) O tempo da hidrólise do ácido clorídrico para produzir AR dos tubérculos de *C. esculentus* foi indicado em 90 °C. Em tempos menores não foi eficiente a hidrólise para formar

uma quantidade significativa de AR. No caso de tempos maiores se obteve uma quantidade favorável de AR mais também se produzir uma quantidade maior de inibidores que deram origem a degradação do açúcar formado. A dificuldade de se utilizar temperaturas maiores sem usa sistemas fechados é que o HCl é completamente miscível com a água formando um azeotropo com ponto de ebulição a 108,58 °C a 1 atm. Este fato impede que a catalise do ácido clorídrico seja eficiente ocorrendo a volatilização nestas temperaturas assim perdendo o seu poder de hidrólise na solução (OLIVEIRA, 2010). Existe a necessidade de se trabalhar em sistemas fechado como reatores para conseguir atingir maiores temperaturas.

O trabalho realizado por Bustos (2003) usando como matéria-prima o bagaço de cana hidrolisado pelo ácido clorídrico mostrou que as melhores condições para se produzir AR são temperatura de 128 °C, concentração do ácido de 2% e tempo de hidrólise de 51,1 min. Estas condições estão indicadas para ter maiores quantidade de xilose, glicose e arabinose. Porém arabinose neste trabalho da hidrólise dos tubérculos da planta *C. estulentus* não são gerados pelo fato destes açúcares serem produzidos através da decomposição da hemicelulose (Bustos et al, 2003). Tendo em vista que os tubérculos da planta *C. esculentus* possuem apenas cadeias poliméricas do amido que geram açúcares como xilose e glicose. Então deve-se destacar no trabalho de Bustos (2003) o experimento que teve maiores quantidades de xilose e glicose. O experimento 6 contido em seu trabalho utilizou como variáveis a temperatura de 122 °C, concentração do ácido de 6% e tempo107,1 minutos dando quantidade de xilose de 22,6 g/L e glicose 6,04 g/L. Estás variáveis se aproximam mais do presente trabalho exceto pela concentração de ácido onde a hidrólise do bagaço de cana utiliza uma quantidade bem menor em relação a hidrólise dos tubérculos da planta *C. esculentus*.

5.2.3. Teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido clorídrico

Os resultados de teor de álcool foram obtidos através da curva padrão de teor de álcool construída no espectro UV-VIS. Na figura 31 estão apresentados todos os valores de teor de álcool produzido pela hidrolise do ácido clorídrico junto com a curva padrão de teor de álcool.

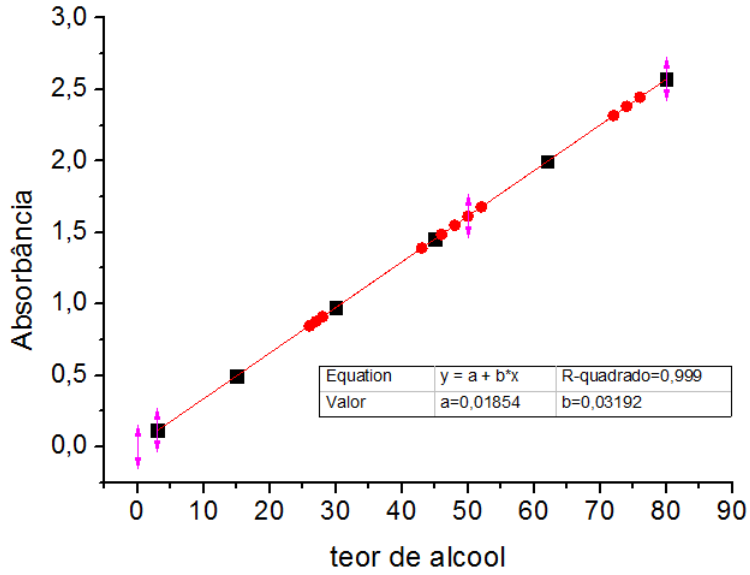

Figura 31. Curva de teor de álcool com os resultados representados pelos pontos vermelhos.

A figura 31 demonstrou que os teores de álcool produzido pela hidrólise do ácido clorídrico indicam que os resultados obtidos se ajustaram com a curva padrão construída. O melhor resultado demostrado na curva de teor de álcool foi de 76 °GL no ensaio 8 com o tempo de 90 minutos e temperatura de 90 °C.

5.2.4. Planejamento fatorial – Teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido clorídrico.

A matriz experimental esta apresentada na tabela 12 a serem executados pelo emprego do processo de hidrolise com o HCl produzindo AR fermentáveis na obtenção do álcool através dos tubérculos de *C. esculentus.*

Tabela 12. Matriz experimental e resposta do teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido clorídrico.

Ordem padrão dos ensaios	Ordem dos ensaios	Variáveis reais		Resposta
		Tempo de hidrólise (min)	Temperatura (°C)	Resposta (mg. L^{-1})
5	1	90,00	70,00	50 ± 8,540
4	2	120,00	110,00	28 ± 6,027
7	3	120,00	90,00	46 ± 4,000
8	4	90,00	110,00	48 ± 5,567
2	5	120,00	70,00	52 ± 3,000
1	6	60,00	70,00	26 ± 5,507
9	**7**	**90,00**	**90,00**	**74 ± 5,567**
10	**8**	**90,00**	**90,00**	**76 ± 4,041**
3	9	60,00	110,00	27 ± 5,568
6	10	60,00	90,00	43 ± 4,000
11	**11**	**90,00**	**90,00**	**72 ± 3,605**

Os resultados na tabela 12 mostram que os fatores estudados não possuem uma variação nos valores dos ensaios 7,8 e 11 de teor de álcool. Estes valores são os melhores por consequência dos resultados de AR possuírem maior quantidade para serem fermentados. A Disponibilidade de maior quantidade de AR mostrou que foi possível promover uma fermentação alcoólica significativa dando uma maior quantidade de teor de álcool.

Neste planejamento para o teor de álcool obteve-se o modelo quadrático nos dados experimentais obtidos nos ensaios que representam a obtenção de açúcares redutores a partir da hidrólise com o ácido clorídrico dos tubérculos da *C. esculentus* (Equação 5).

$$Teor_álcoolico = +71{,}11 + 5{,}00 * A - 4{,}17 * B - 6{,}25 * A * B - 22{,}26 * A^2 - 17{,}76 * B^2 \quad \textbf{(Equação 5)}$$

Foi ajustado as variáveis independentes e dependentes à equação 5 do modelo de segunda ordem e examinadas em termos da qualidade do ajuste. A ANOVA foi utilizada para avaliar a adequação do modelo e os resultados são mostrados na tabela 13.

Tabela 13. Sumário dos resultados da ANOVA para álcool produzido pela hidrólise do ácido clorídrico.

Fonte	Soma dos quadrados	g.l.	Média dos quadrados	f-valor	p-valor Prov > F
Modelo	3197,941	5	639,5881	16,46376	0.0040
A	150	1	150	3,861178	0.1066
B	104,1667	1	104,1667	2,681374	0.1625
AB	156,25	1	156,25	4,022061	0.1012
A^2	1255,642	1	1255,642	32,32172	0.0023
B^2	799,3421	1	799,3421	20,57602	0.0062
Residual	194,2412	5	38,84825		
Falta de ajuste	186,2412	3	62,08041	15,5201	0.0611
Erro puro	8	2	4		
Total	3392,182	10			

Nota-se na tabela 13 os dois fatores tiveram efeitos significativos na quantidade de teor de álcool. Quando o p-valor (Prob > F) é menor que 0,05 os valores apresentados pelo modelo são significativos. Os efeitos foram os mesmos observados pela análise de AR que também indicaram os fatores A^2 e B^2, os quais demonstraram um p-valor menor que 0,05.

O modelo escolhido é adequado para a formação de teor de álcool já que o modelo se assemelhar com o estudo da produção de AR. Quanto maior a quantidade de açúcar redutor maior a formação de teor de álcool produzido pela fermentação no caso da hidrólise ácida dos tubérculos da *C. esculentus*. Também pelo fato que a quantidade de açúcar formados no processo de hidrólise não são capazes de exceder o consumo necessário que a levedura precisa.

O valor do coeficiente de correlação (R^2) fornecido, mede o quanto a variabilidade dos valores das respostas observadas pode ser explicada por fatores experimentais e as suas interações. Quanto mais próximo o valor de R^2 chegar perto de 1,00 melhor a previsão de resposta. A tabela 14 mostra os valores de R^2 para se averiguar os valores do coeficiente de correlação.

Tabela 14. Desvio padrão e R^2 para a produção de etanol através da hidrólise do ácido clorídrico.

Desvio padrão	6,23	R^2	0,9502
Média	49,27	R^2 ajustado	0,8975
C.V. %	12,65	R^2 predito	0,5704
PRESS	1526,16	Precisão adequada	10,234

Nota-se na tabela 14 que o coeficiente (R^2) para a equação de regressão obtido da ANOVA é 0,9502. Isto indica que esse modelo se encaixa com os dados experimentais com limite de confiança de 95%. A tabela 14 também mostra uma Previsão Adequada (10,234)

maior que 4,00, indicando que o modelo pode ser utilizado para explorar diferentes respostas apontamentos para estudos futuros de aperfeiçoamento significado que os fatores escolhidos apresentam interação para o processo de formação de teor de álcool utilizado a planta *C. esculentus*. Para isso, é necessário utilizar o tempo de hidrólise de 90 minutos com temperaturas de 90 ± 5 °C.

A superfície de resposta gerada pela ANOVA é mostrada na figura 32.

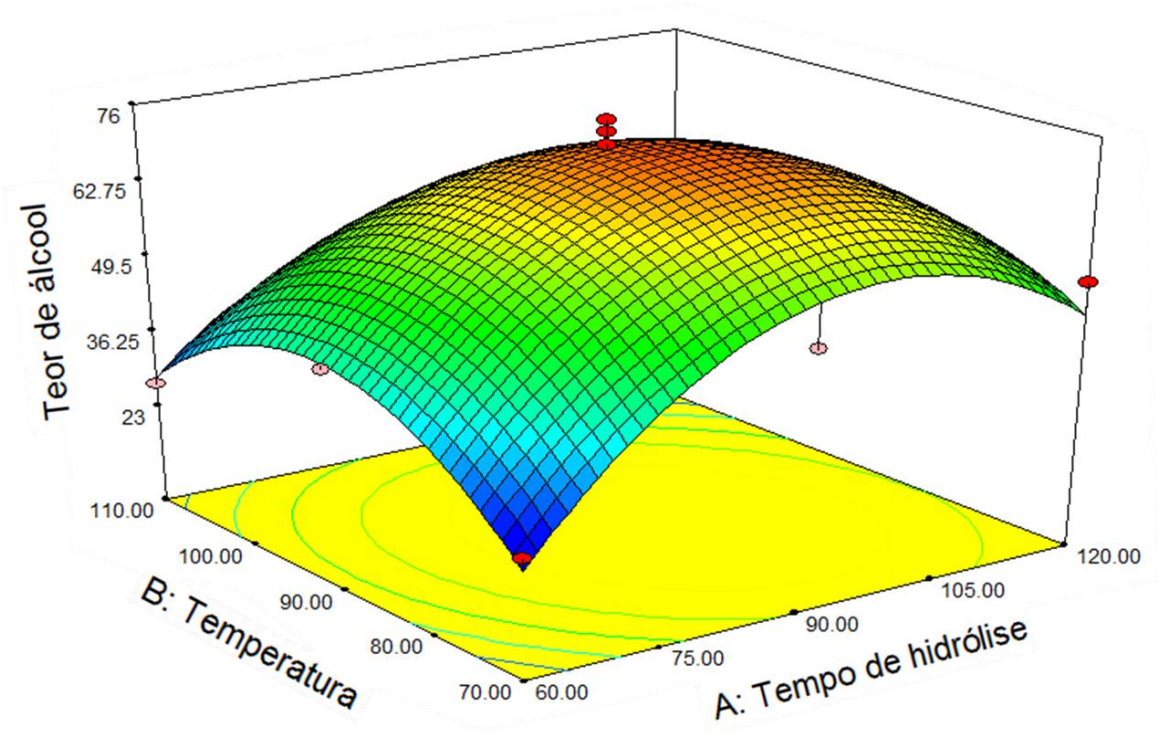

Figura 32. Superfície de resposta para o teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido clorídrico.

Nota-se na figura 32 que os dois fatores combinados mostram resultados satisfatórios para a quantidade de teor de álcool. Como o modelo utilizado é significativo, obteve-se duas situações onde foram analisadas e confirmadas a ótima temperatura e o tempo. Tanto a superfície de resposta quanto nos valores da tabela 12 pode-se observar estas situações. Estes dois resultados são os ensaios 7,8 e 11, nos quais, o valor de teor de álcool ficou muito mais elevado que os demais. Nesses três experimentos a temperatura juntamente com o tempo fez com que a formação de AR fermentáveis possibilitaram uma maior formação de álcool. Na figura 33 estão apresentados os resultados de valores preditos *versus* observados para o planejamento fatorial. Na figura 33 estão apresentados os resultados dos valores preditos versus observados para o planejamento fatorial.

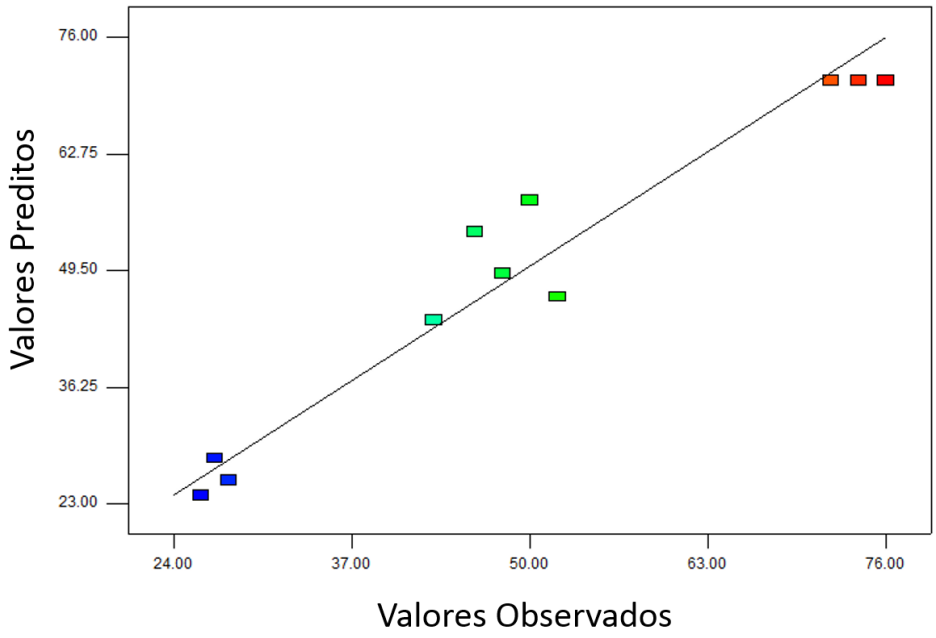

Figura 33. Valores preditos versus observados para a produção de etanol através da hidrolise com o ácido clorídrico.

Na figura 33, apresenta os valores experimentais que estão em 95,02% ajustados ao modelo predito.

Com estes resultados analisados, os estudos prosseguiram com as variáveis destes três ensaios.

Os resultados dos ensaios com maiores teores de álcool mostram que existem duas situações onde a hidrólise do ácido clorídrico possibilita AR fermentável com uma grande eficiência na formação de etanol.

(1°) O fermento thermo-resistente mostrou ser capaz de produzir uma quantidade significativa de teor de álcool resistindo a formação de inibidores. O tempo de fermentação de 23 (vinte e três) h indica ser o melhor ponto de fermentação para a hidrólise com o ácido clorídrico.

(2°) O mosto hidrolisado em meio ácido com o pH de 0,98 utilizando uma concentração de ácido de 10,0 mol. L^{-1} foi necessário 52 mL de solução de NaOH (hidróxido de sódio) para corrigir o pH. Esta quantidade de base utilizada é pequena em relação a outros ácidos que foram corrigidos o pH para suposta fermentação exceto o ácido fosfórico que também utilizou uma quantidade pequena para a correção no pH do mosto.

5.3. Hidrólise ácida com o ácido sulfúrico – $H_2SO_{4(aq)}$

5.3.1. Açúcar redutor (H_2SO_4)

Os resultados da hidrólise com o ácido sulfúrico para a produção de açúcar redutor foram analisados em uma curva padrão de açúcar redutor construída no espectro UV-VIS. Na figura 34 estão apresentados os resultados de AR hidrolisado pelo ácido sulfúrico junto com a curva padrão de AR.

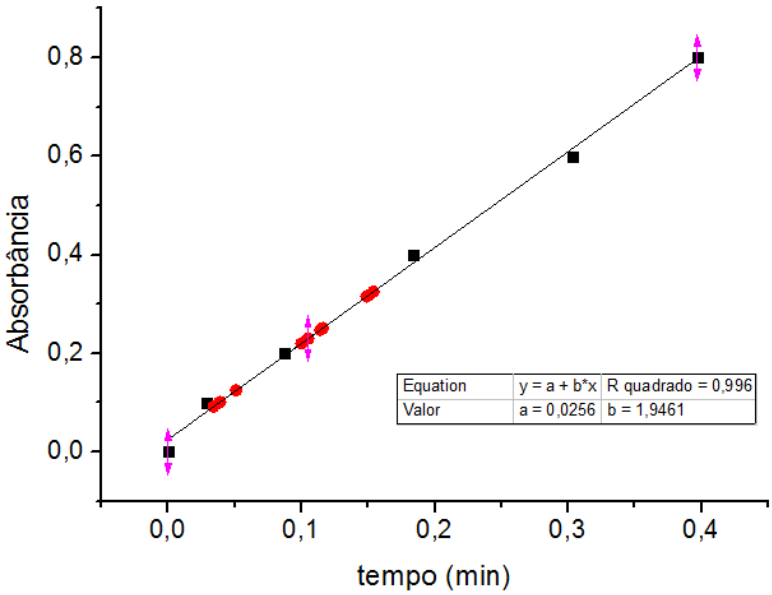

Figura 34. Curva padrão de açúcar redutor com os pontos de açúcar redutor formados pela hidrólise do ácido sulfúrico.

Os valores obtidos pela hidrólise com o ácido sulfúrico se ajustaram na curva padrão de AR mostrada na figura 34 representando um grau de confiança nesta análise. O melhor valor indicado pela curva foi de 0,154 ± 0,02 mg/L de AR no ensaio 8 com o tempo de 90 minutos e temperaturas de 90 °C.

5.3.2. Planejamento fatorial 2^2 – hidrólise com o ácido sulfúrico (H_2SO_4)

Os ensaios realizados estão representados na tabela 15 a serem realizados pela aplicação do catalisador ácido sulfúrico (H_2SO_4). Os ensaios foram realizados em triplicata para obter uma maior exatidão dos valores.

Tabela 15. Matriz experimental e resposta da hidrólise do ácido sulfúrico.

Ordem padrão dos ensaios	Ordem dos ensaios	Variáveis reais		Respostas
		Tempo de hidrólise (min)	Temperatura (°C)	Resposta (mg/L)
	1	90,00	70,00	0,105 ± 0,006
4	2	120,00	110,00	0,051 ± 0,003
7	3	120,00	90,00	0,116 ± 0,006
8	4	90,00	110,00	0,114 ± 0,006
2	5	120,00	70,00	0,034 ± 0,004
1	6	60,00	70,00	0,038 ± 0,009
9	**7**	**90,00**	**90,00**	**0,149 ± 0,008**
10	**8**	**90,00**	**90,00**	**0,154 ± 0,005**
3	9	60,00	110,00	0,039 ± 0,007
6	10	60,00	90,00	0,1 ± 0,003
11	**11**	**90,00**	**90,00**	**0,15 ± 0,004**

Os resultados na tabela 15 indicam que os fatores estudados não possuem uma variação nos valores dos ensaios 7,8 e 11. As variáveis que atribuíram a melhor formação na quantidade de AR foram o tempo de 90 minutos e a temperatura de 90 °C. As temperaturas maiores que 90 °C mostram que a catalise do ácido sulfúrico provou uma degradação nos açúcares redutores formados desta maneira produzindo inibidores da fermentação (KUMAR *et al*, 2009). Em menores temperaturas o poder de hidrólise do ácido sulfúrico não foi significativo formando quantidade inferiores de AR. Em maiores tempos que 90 minutos a hidrólise com o ácido sulfúrico não teve resultados superior ocorrendo uma baixa na quantidade dos AR. Este efeito pode ser explicado pelo fato dos ARs já formados começarem a serem degradados com o tempo. Em tempos menores que 90 minutos a hidrólise com o ácido sulfúrico não foi capaz de quebrar as cadeias poliméricas do amido de uma maneira efetiva para gerar quantidades maiores de AR.

A partir da validação dos parâmetros de estudo, obteve-se o modelo quadrático nos dados experimentais obtidos nos ensaios que representam a obtenção de açúcares redutores a partir da hidrólise com ácido sulfúrico dos tubérculos da *C. esculentus*.

$$AR = +0{,}16 + 0{,}004 * A + 0{,}0045 * B + 0{,}004 * A * B - 0{,}057 * A^2 - 0{,}055 * B^2 \quad \textbf{(Equação 6)}$$

Na equação foi ajustada as variáveis independente e dependente utilizado o modelo de segunda ordem e examinadas em termos da qualidade do ajuste. A ANOVA foi utilizada para validar a adequação do modelo e os resultados são representados na tabela 16.

Tabela 16. Sumário dos resultados da ANOVA para o ácido sulfúrico.

Fonte	Soma dos quadrados	g.l.	Média dos quadrados	f-valor	p-valor Prob > F
Modelo	0,022	5	$4{,}38 \times 10^{-3}$	44,79	0,0004
A	$9{,}600 \times 10^{-5}$	1	$9{,}60 \times 10^{-5}$	0,98	0,3673
B	$1{,}215 \times 10^{-4}$	1	$1{,}215 \times 10^{-4}$	1,24	0,3157
AB	$6{,}400 \times 10^{-5}$	1	$6{,}400 \times 10^{-5}$	0,65	0,4553
A^2	$8{,}140 \times 10^{-3}$	1	$8{,}140 \times 10^{-3}$	83,24	0,0003
B^2	$7{,}715 \times 10^{-3}$	1	$7{,}772 \times 10^{-3}$	78,89	0,0003
Residual	$4{,}889 \times 10^{-3}$	5	$9{,}779 \times 10^{-5}$		
Falta de ajuste	$4{,}749 \times 10^{-4}$	3	$1{,}583 \times 10^{-4}$	22,62	0,0426
Erro puro	$1{,}400 \times 10^{-5}$	2	$7{,}000 \times 10^{-6}$		
Total	0,022	10			

A tabela 16 indicou que os dois fatores tiveram efeitos significativos na quantidade de AR. Quanto o p-valor (Prob > F) é menor que 0,05, os valores apresentados pelo modelo são significativos. Os efeitos que tiveram maior interação foram os A^2 e o B^2 os quais apresentaram um p-valor menor que 0,05. O modelo utilizado e as respostas indicadas se assemelham com o estudo da hidrólise do ácido clorídrico para formação de AR. A diferença entre os estudos é que a hidrólise usando o ácido sulfúrico produziu uma quantidade de açúcar redutor menor em relação a hidrólise com o ácido clorídrico. Mesmo formando quantidade menores de AR usando a hidrólise com o ácido sulfúrico pode-se afirmar que o é adequado para descrever o comportamento e as interações dos dois fatores.

O valor do coeficiente de correlação (R^2) e outros fatores de previsão estão fornecidos na tabela 17.

Tabela 17.Desvio padrão e R^2 para a hidrólise com o ácido sulfúrico.

Desvio padrão	0,00988	R^2	0,9782
Média	0,95	R^2 ajustado	0,9563
C.V. %	10,36	R^2 predito	0,8479
PRESS	0,0034	Precisão adequada	15,933

O valor do coeficiente de correlação (R^2) mostrado na tabela 17 indica que esse modelo se encaixa com os dados experimentais com limite de confiança de 97,82 %. A tabela 17 também mostra uma Previsão Adequada (15,933) maior que 4,00, indicando que o modelo pode ser utilizado para explorar diferentes respostas apontamentos para estudos futuros de aperfeiçoamento do processo de hidrólise do ácido sulfúrico para a formação de AR utilizado

a planta *C. esculentus*.

O resultado da tabela ANOVA geraram uma superfície de reposta representada na figura 35.

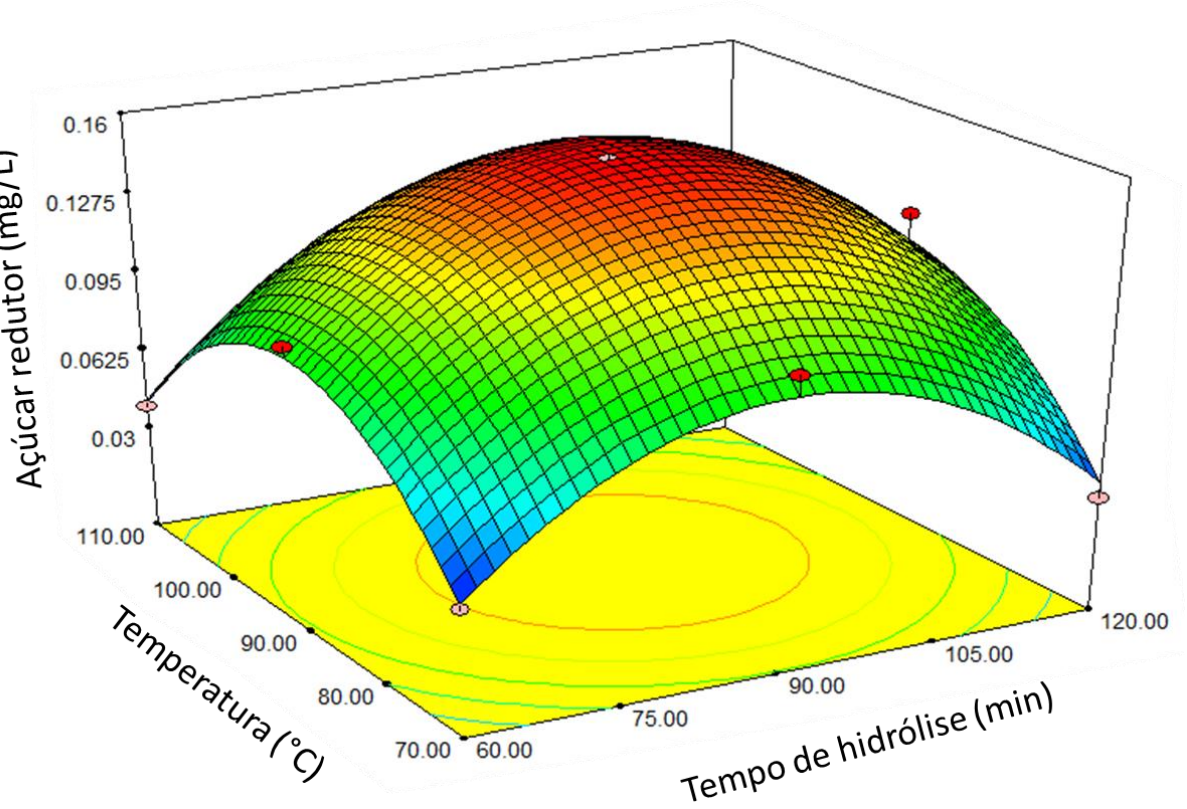

Figura 35. Superfície de resposta utilizado a hidrólise do ácido sulfúrico para a produção de AR usando os tubérculos da planta *C. esculentus*.

Nota-se na figura 35 que os dois fatores combinados mostram resultados favoráveis para a quantidade de AR. Com este modelo utilizado para o estudo da hidrólise com o ácido sulfúrico foi possível observar uma situação para a formação satisfaria dos AR. Na figura 36 estão apresentados os resultados dos valores preditos versus observados para o planejamento fatorial.

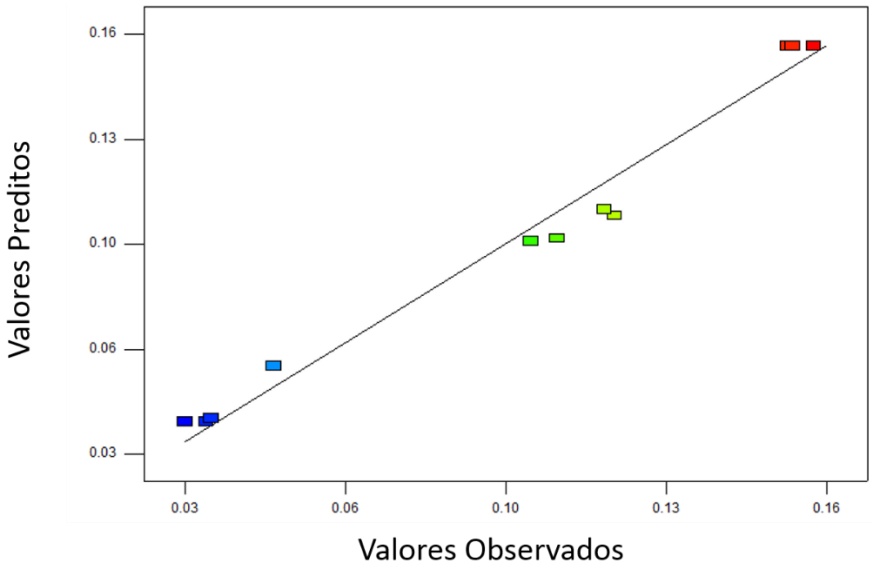

Figura 36. Valores preditos versus observados para a produção de AR através da hidrólise com o ácido sulfúrico.

Na figura 36 apresenta os valores experimentais que estão em 97,82% ajustados ao modelo predito.

Observa-se que essa situação e notada tanto na superfície de resposta quanto nos valores de AR da tabela 15. Os resultados em destaques foram os ensaios 7,8 e 11 nos quais, os valores de ARs ficaram mais elevados em relação aos demais. Os melhores resultados foram que conseguiram a quebra efetiva das cadeias poliméricas do amido contido nos tubérculos da *C. esculentus*.

Com estes resultados de açúcares redutor mostram que existe duas situações onde a hidrólise com o ácido sulfúrico pode apresentar grande eficiência:

(1°) O ácido sulfúrico é conhecido como um diácido forte que possui uma constante de ionização (K_a) alto, no seu primeiro próton (H^+) liberado em solução. A primeira constante de ionização do ácido sulfúrico é responsável em quebra as cadeias poliméricas do amido. A segunda constante de ionização do ácido sulfúrico é mais fraca com um poder menor de quebra para liberação de AR. O ácido sulfúrico é bastante ionização em solução e necessita ser controlado no processo de hidrólise quando se trabalha com temperatura e tempo.

(2°) Outra observação a ser feita foi que as colorações de algumas soluções ficaram muito escuras e possivelmente esta cor surgiu pelo fato de existirem dissacarídeos (sacarose) na solução que foram desidratados pelo ácido sulfúrico. Quando o ácido sulfúrico entra em contato com sacarose o ocorre fenômeno de desidratação da molécula gerado calor e vapores (GURGEL, 2010).

Uma desvantagem de se utilizar o ácido sulfúrico para o processo de hidrólise foi a necessidade de se utilizar 160 mL de NaOH para ajustar o pH da solução gerando maiores quantidade de sulfato de sódio que pode atrapalhar no processo fermentativo.

5.3.3. Teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido sulfúrico

Para analisar os resultados de teor de álcool foi construída uma curva padrão de teor de álcool no espectro UV-Vis. Estes valores estão apresentados na figura 37 junto com a curva padrão de teor de álcool.

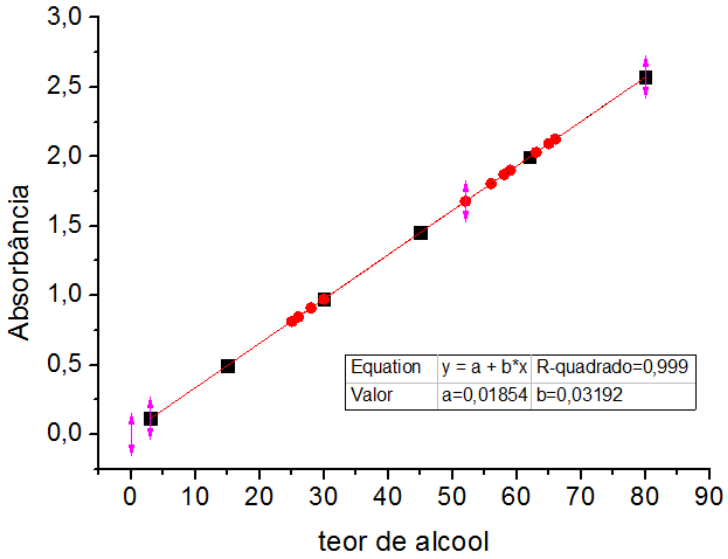

Figura 37. Curva de teor de álcool com resultados da hidrólise do ácido sulfúrico indicados pelos pontos vermelhos.

Os resultados de teor de álcool observados na figura 37 conseguiram se ajustar na curva padrão construída. O melhor resultado demostrado na curva de teor de álcool foi de 66 °GL no ensaio 8 com o tempo de 90 minutos e temperatura de 90 °C.

5.3.4. Planejamento fatorial 2^2 – Teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido sulfúrico.

A matriz experimental está representada na tabela 18 a serem executadas pelo emprego do processo de hidrólise com o H_2SO_4 produzido AR fermentáveis obtendo álcool através dos tubérculos da *C. esculentus*.

Tabela 18. Matriz experimental e resposta do teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido sulfúrico.

Ordem padrão dos ensaios	Ordem dos ensaios	Variáveis reais		Respostas
		Tempo de hidrólise (min)	Temperatura (°C)	Resposta (°GL)
5	1	90,00	70,00	52 ± 5,57
4	2	120,00	110,00	26 ± 7,00
7	3	120,00	90,00	58 ± 10,60
8	4	90,00	110,00	59 ± 11,68
2	5	120,00	70,00	28 ± 8,01
1	6	60,00	70,00	25 ± 6,51
9	**7**	**90,00**	**90,00**	**63 ± 7,55**
10	**8**	**90,00**	**90,00**	**66 ± 8,00**
3	9	60,00	110,00	30 ± 7,55
6	10	60,00	90,00	56 ± 6,506
11	**11**	**90,00**	**90,00**	**65 ± 4,509**

Os valores de teor de álcool mostrados na tabela 18 indicaram que os fatores estudados não possuem uma variação significativa nos valores dos ensaios 7,8 e 11 de teor de álcool. O principal proposito destes ensaios serem os melhores é porque no estudo da hidrólise com o ácido sulfúrico eles possuem maior quantidade de AR. A fermentação alcoólica com maior disponibilidade de AR promoveu um maior rendimento no teor de álcool.

Nota-se na tabela 18 que o ensaio 8 possui a maior quantidade de teor de álcool e aplicando a análise de regressão linear nos dados experimentais obtidos nos ensaios, obteve-se a equação 7 de segunda ordem de interação de fatores:

$$Teor_álcoolico = +69{,}00 + 0{,}17 * A + 1{,}67 * B - 1{,}75 * A * B - 18{,}50 * A^2 - 20{,}00 * B^2 \quad \textbf{(Equação 7)}$$

As variáveis independentes e dependentes foram ajustadas na equação do modelo de segunda ordem e examinadas em termos da qualidade do ajuste. A ANOVA foi utilizada para avaliar a adequação do modelo e os resultados são mostrados na tabela 19.

Tabela 19. Sumário dos resultados da ANOVA para álcool de ácido sulfúrico.

Fonte	Soma dos quadrados	g.l.	Média dos quadrados	f-valor	p-valor Prov > F
Modelo	2591,58	5	518,32	9,11	0,015
A	0,17	1	0,17	0,0029	0,9589
B	16,67	1	16,67	0,29	0,6115
AB	12,25	1	12,25	0,22	0,6621
A^2	867,03	1	867,06	15,24	0,0114
B^2	1013,33	1	1013,33	17,81	0,083
Residual	284,42	5	56,88		
Falta de ajuste	279,75	3	93,25	39,96	0,0245
Erro puro	4,67	2	2,33		
Total	2876,00	10			

Na tabela 19 nota-se que os dois fatores tiveram efeitos significativo na quantidade de teor de álcool. Analisando o p-valor (Prob > F) é menor que 0,05 os valores apresentados pelo modelo são significativos. Os efeitos foram os mesmos observados pela análise de AR que também indicaram os fatores A^2 e B^2, os quais demonstraram um p-valor menor que 0,05.

Este modelo escolhido é adequado para a formação de teor de álcool obtendo bons resultados.

O valor do coeficiente de correlação (R^2) e as outras previsões estão representados na tabela 20.

Tabela 20. Desvio padrão e R^2 para a produção de etanol através da hidrólise do ácido sulfúrico.

Desvio padrão	7,54	R^2	0,9011
Média	48,00	R^2 ajustado	0,8022
C.V. %	15,71	R^2 predito	0,3268
PRESS	1936,02	Precisão adequada	7,555

Os resultados de (R^2) apresentado na tabela para a equação de regressão obtido pela ANOVA é 0,9011. Este modelo necessita de ajustes para se encaixa com os dados experimentais tentando obter um limite de confiança de 95 %. Analisando os R^2 ajustado = 0,8022 e R^2 predito = 0,3268 observa-se que estes valores não estão aproximados isso pode indicar um possível problema com o modelo. Podendo ser melhorado com a redução do modelo.

Para o valor de Previsão Adequada (7,555) maior que 4,00 indica um sinal adequado mostrando que este modelo pode ser usado.

A superfície de resposta foi gerada através dos valores da ANOVA é mostrado na figura 38.

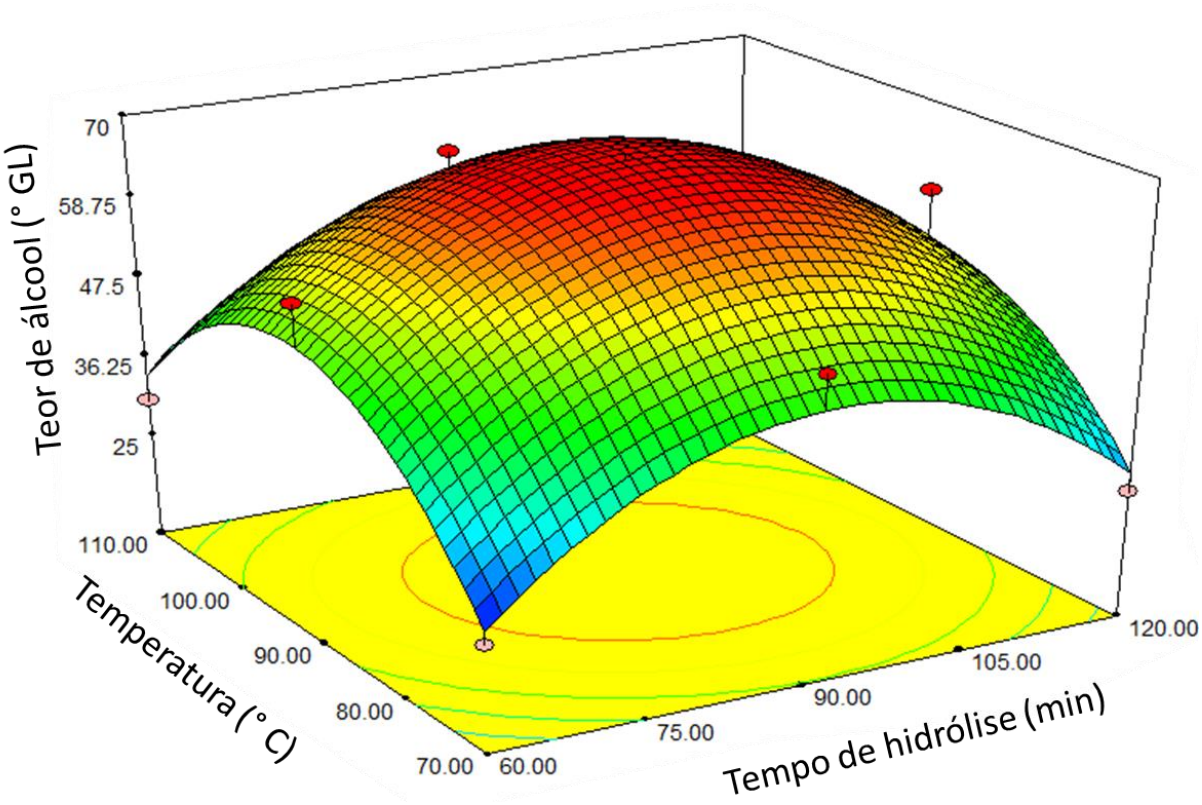

Figura 38. Superfície de resposta para o teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido sulfúrico.

A superfície de resposta indicado na figura 38 mostra que os fatores combinados são satisfatórios para a quantidade de teor de álcool. O modelo utilizado mesmo não tendo um grau de confiança adequado pode ser apontado como significativo. Na figura 39 estão apresentados os resultados dos valores preditos versus observados para o planejamento fatorial.

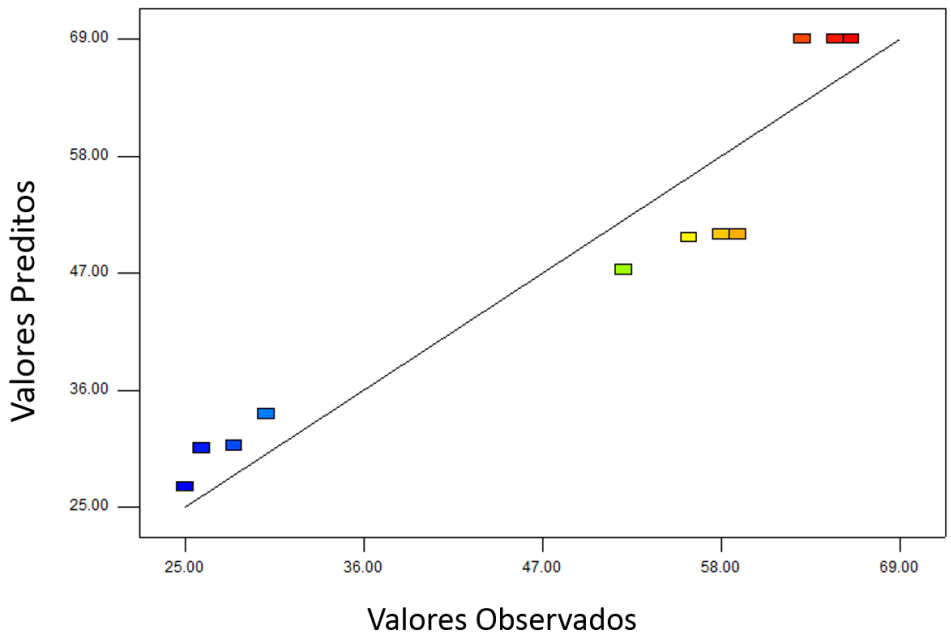

Figura 39. Valores preditos versus observados para a produção de etanol através da hidrólise com o ácido sulfúrico.

Na figura 39 apresenta que os valores experimentais estão 90,11% ajustados ao modelo predito.

Observa-se uma situação onde foi analisada e confirmada a ótima temperatura e o tempo proporcional. Tanto aos valores na tabela 18 quanto a superfície de resposta pode-se observar esta situação. Os ensaios 7,8 e11 possibilitaram um maior valor de teor de álcool ficando mais elevado que os demais. Consequentemente estes ensaios realizados para a hidrólise com o ácido sulfúrico ficaram com valores de AR maior sendo assim possibilitando uma maior quantidade de AR fermentáveis.

Com a otimização destes valores os estudos prosseguiram com as variáveis destes três ensaios.

Os valores dos ensaios com maiores teores de álcool mostraram que existem duas situações onde a hidrólise do ácido sulfúrico possibilitou maiores quantidade de AR fermentáveis com uma grande eficiência na formação de etanol.

(1°) A formação de AR hidrolisado pelo ácido sulfúrico possibilitou uma quantidade favorável para o fermento thermo-resistente produzir álcool. O fermento thermo-resistente correspondeu de maneira positiva para a produção de álcool. Mesmo com a formação de inibidores e a desidratação ocorrida pela hidrólise com o ácido sulfúrico o fermento thermo-resistente conseguiu produzir quantidades significativas de álcool (MOSHI et al, 2014). O tempo de fermentação foi de 26 (vinte e seis) h indicando ser o melhor ponto de fermentação

para a hidrólise com o ácido sulfúrico.

5.4. Hidrólise ácida com o ácido fosfórico – $H_3PO_{4(aq)}$

5.4.1. Açúcar redutor (H_3PO_4)

Para a análise dos resultados produzidos pela hidrólise com ácido fosfórico foi construída uma curva padrão de açúcar redutor no espectro UV-VIS. O gráfico demostrado na figura 40 indica todos os resultados de açúcar redutores hidrolisados pelo ácido fosfórico junto com a curva padrão de açúcar redutor.

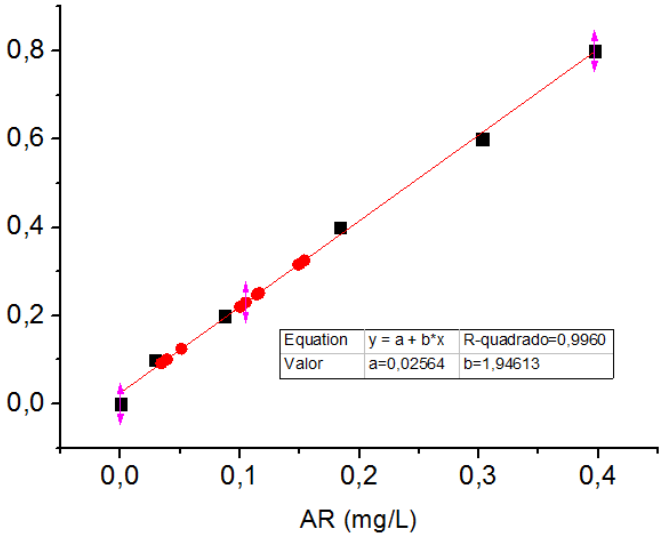

Figura 40. Curva indicando os resultados da hidrólise com o ácido fosfórico em pontos vermelho junto com a curva de açúcar redutor com ponto em preto.

A figura 40 demonstrou que o gráfico com os resultados da hidrólise com o ácido fosfórico se ajustou a curva padrão de AR. O melhor resultado indicado pela curva foi de 0,175 ± 0,03 mg/L no ensaio 3 com tempo de 120 minutos e temperatura de 90 °C.

5.4.2. Planejamento fatorial 2^2 – hidrólise com o ácido fosfórico

A matriz de ensaio está apresentada na tabela 21 a serem executados pelo emprego da hidrólise com o ácido fosfórico (H_3PO_4). Cada ensaio foi realizado em triplicatas para obter maior confiança em seus resultados.

Tabela 21. Matriz experimental e resposta da hidrólise do ácido fosfórico.

Ordem padrão dos ensaios	Ordem dos ensaios	Variáveis reais		Resposta
		Tempo de hidrólise (min)	Temperatura (°C)	Resposta (mg. L^{-1})
5	1	90,00	70,00	0,045 ± 0,006
4	**2**	**120,00**	**110,00**	**0,167 ± 0,012**
7	**3**	**120,00**	**90,00**	**0,175 ± 0,007**
8	**4**	**90,00**	**110,00**	**0,168 ± 0,008**
2	5	120,00	70,00	0,17 ± 0,008
1	6	60,00	70,00	0,038 ± 0,007
9	7	90,00	90,00	0,044 ± 0,008
10	8	90,00	90,00	0,042 ± 0,008
3	9	60,00	110,00	0,158 ± 0,011
6	10	60,00	90,00	0,041 ± 0,007
11	11	90,00	90,00	0,036 ± 0,009

A tabela 21 mostra que os resultados provocam não possuem variação significativa nos fatores estudados dos ensaios 2,3 e 4. Esta variação é atribuída as variáveis, com os tempos de 120 e 90 minutos e temperaturas de 110 e 90 °C. A temperatura de 110 °C mostrou que para a hidrólise com o ácido fosfórico foi possível produzir uma maior quantidade de AR. Nota-se que a temperaturas menores que 90 °C a quantidade de AR produzido pelo hidrolisado foi menor. O tempo de 120 minuto indicou ser o melhor para a hidrólise com o ácido fosfórico. Em tempos menores a hidrólise com o ácido fosfórico não foi efetiva para gerar quantidades significativas de AR.

Observa-se na tabela 21 mostrou que os fatores estudados provocaram uma variação significativa nos valores dos ensaios 2,3 e 4 de AR. Aplicando a análise do modelo quadrático nos dados experimentais obtidos nos ensaios, utilizando a equação 8 de segunda ordem de interação de fatores:

$$AR = +0{,}031 + 0{,}044 * A + 0{,}014 * -0{,}033 * A * B + 0{,}092 * A^2 + 0{,}006 * B^2 \quad \textbf{(Equação 8)}$$

Na equação 8 foi ajustado as variáveis independentes e dependentes do modelo de segunda ordem e examinadas em termos da qualidade do ajuste. A ANOVA foi utilizada para avaliar a adequação do modelo e os resultados são mostrados na tabela 22.

Tabela 22. Sumário dos resultados da ANOVA para o ácido fosfórico.

Fonte	Soma dos quadrados	g.l.	Média dos quadrados	f-valor	p-valor Prov > F
Modelo	0,0410	5	$8{,}195x10^{-3}$	5,98	0,0359
A	0,012	1	0,012	8,54	0,0329
B	$1{,}121x10^{-3}$	1	$1{,}121x10^{-3}$	0,82	0,4074
AB	$4{,}422x10^{-3}$	1	$4{,}422x10^{-3}$	3,23	0,1324
A^2	0,021	1	0,021	15,47	0,0110
B^2	$9{,}12x10^{-5}$	1	$9{,}12x10^{-5}$	0,067	0,8067
Residual	$6{,}854x10^{-3}$	5	$1{,}371x10^{-3}$		
Falta de ajuste	$6{,}820x10^{-3}$	3	$2{,}273x10^{-3}$	131,15	0,0076
Erro puro	$3{,}467x10^{-5}$	2	$1{,}733x10^{-5}$		
Total	0,048	10			

Nota-se na tabela 22 que os dois fatores possuem efeito significativos na quantidade de AR. Quando o p-valor (Prob > F) é menor que 0,05 os valores apresentados pelo modelo são significativos. Os efeitos que foram notados como significativos foram os fatores A e A^2 os quais demonstraram um P-valor menor que 0,05. Neste estudo todos os fatores mostraram interação ocorrendo influencia no tempo de hidrólise e na temperatura para a produção de AR usando o ácido fosfórico como catalisador.

Observa-se que a quantidade de AR formado é um valor favorável para a futura fermentação implicando que a hidrólise realizada pelo ácido fosfórico, pode ser adequadamente explicado pelo modelo escolhido. Esta interação dos dois fatores indicou que o modelo deriva da metodologia de planejamento fatorial 2^2, é adequado para descrever a comportamento da hidrólise do ácido fosfórico para a formação de AR através dos tubérculos da planta *C. esculentus* usando temperatura e esperando determinado tempo.

Na tabela 23 estão os valores de coeficiente de correlação (R^2) e outros valores de ajuste.

Tabela 23. Desvio padrão e R^2 para hidrólise com o ácido fosfórico.

Desvio padrão	0,037	R^2	0,8567
Média	0,084	R^2 ajustado	0,7134
C.V. %	43,98	R^2 predito	-0,4055
PRESS	0,067	Precisão adequada	6,177

O resultado de R^2 contido na tabela 23 para a equação de regressão obtido da ANOVA é 0,8567. Para conseguir o grau de confiança de 95% é necessário ajuste no modelo para se encaixa com os dados experimentais tentando obter um limite de confiança de 95%. Mesmo com um grau de confiança abaixo de 95% este modelo foi considerado significativo podendo

ser explorado diferentes respostas apontamentos para estudos de aperfeiçoamento significando que os fatores escolhidos apresentam interação para o processo de formação de AR utilizando a planta *C. esculentus*. Segundo Bisht (2012) um valor com o R^2 superior a 80% pode ser considerado adequado, pois, se ajusta ao modele ao dado experimental. Para isto é necessário utilizar o tempo de hidrólise de 120 minutos com temperaturas de 90 ± °C.

A superfície de resposta gerada pela ANOVA é mostrada na figura 41.

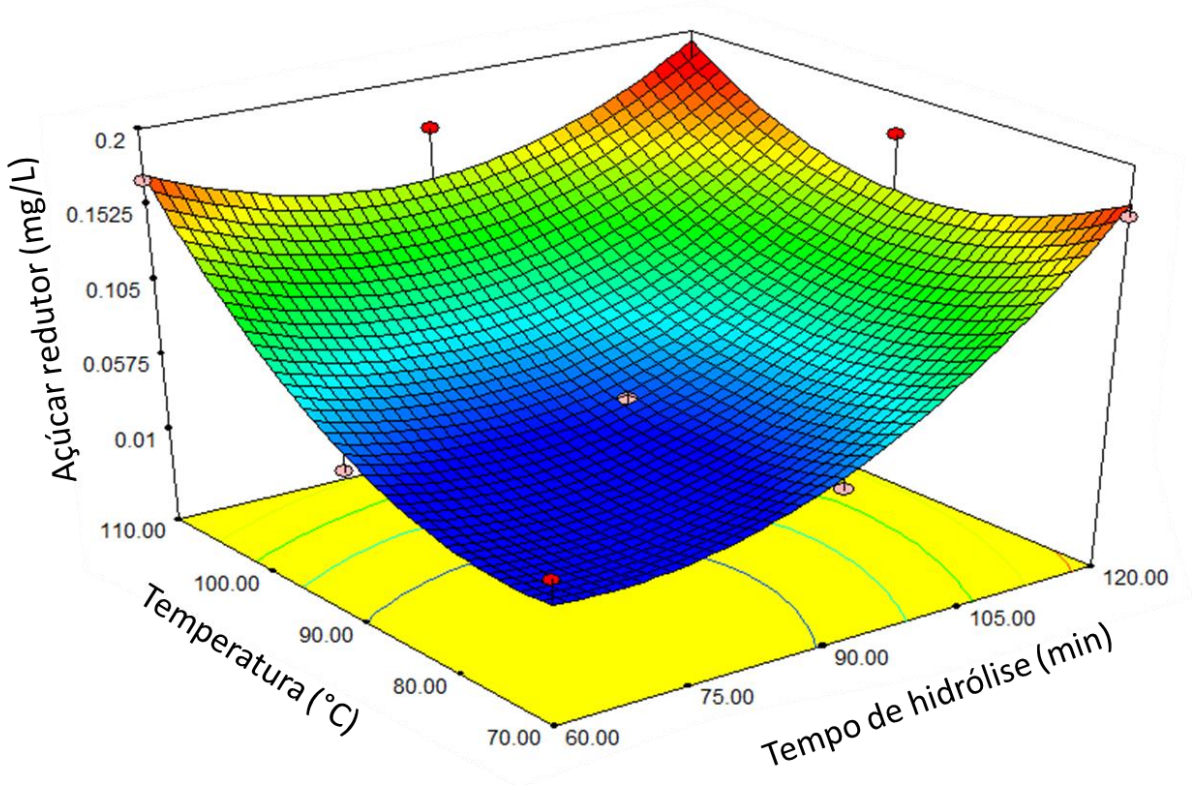

Figura 41. Superfície de resposta para a hidrólise com o ácido fosfórico.

O gráfico de superfície de resposta contido na figura 41 mostra que os fatores combinados produziram um resultado satisfatório para a quantidade de AR. Na figura 42 estão apresentados os resultados de valores preditos versus observados para o planejamento fatorial. Na figura 42 estão apresentados os resultados dos valores preditos versus observados para o planejamento fatorial,

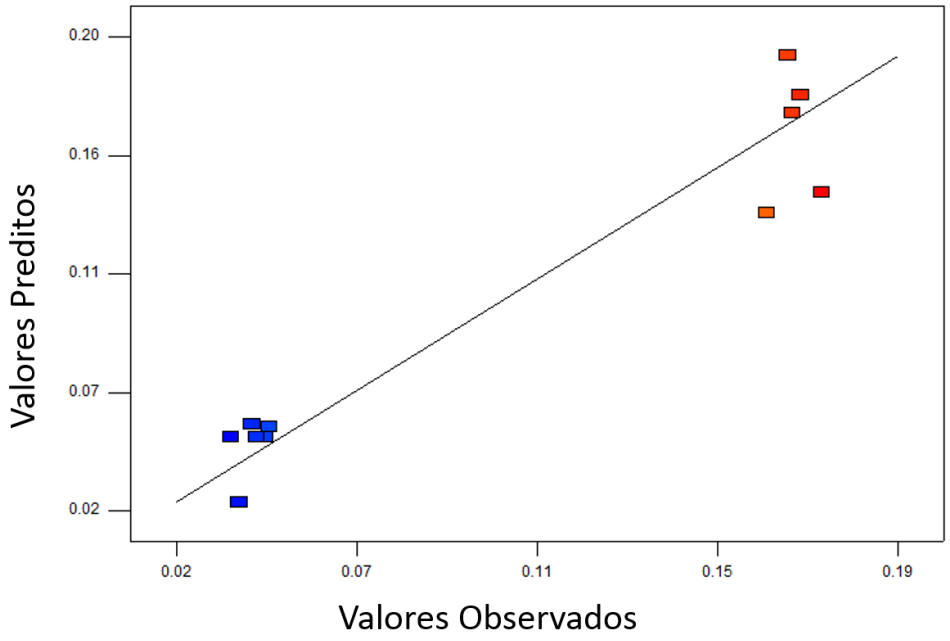

Figura 42. Valores preditos versus observados para a produção de e AR através da hidrólise do ácido fosfórico.

Na figura 42, apresenta os valores experimentais que estão em 85,67% ajustados ao modelo predito.

Como o modelo utilizado é significativo, observa-se duas situações onde foram analisadas e confirmadas a ótima temperatura e o tempo proporcional. Tanto a superfície de resposta quanto nos valores da tabela 21 pode ser notado esta situação. Os ensaios 2,3 e 4 apresentaram resultados mais elevados em relação a outros ensaios. A hidrólise destes três ensaios mostrou que a hidrólise com o ácido fosfórico possibilito a quebra efetiva do amido liberando quantidade significativas de AR.

Os valores que demonstraram maior quantidade de açúcar redutor mostrou uma situação onde a hidrólise do ácido fosfórico pode apresentar grande eficiência:

(1°) O ácido fosfórico é considerado um ácido politrótico que possui 3 constantes de ionização. A sua primeira constante de ionização é maior que as outras 2 constantes isto significa que os primeiros H^+ ionizáveis são liberados e responsáveis para promover a quebra efetiva das cadeias poliméricas do amido. Fontana et al (2008) afirma que o processo de monomerização ocasionado pela decomposição dos polímeros contidos no amido é favorecido utilizando ácido fosfórico como catalisador favorecendo a formação de monômeros. Carvalho et al (2004) avaliando a eficiência do ácido fosfórico utilizando o bagaço da cana para liberar xilose usou 70 mg de ácido fosfórico por grama de bagaço seco na temperatura de 160 °C por 60 min, alcançando um rendimento de hidrólise de (17,1 $g.dm^{-3}$). Este resultado estudado

mostra que para se utilizar o ácido fosfórico é necessário empregar maiores temperatura melhorando sua eficiência.

No estudo de Oliveira (2010) foi observado que o valor máximo em porcentagem de AR após o processo de hidrólise com o ácido fosfórico foi de 82,97 % utilizando a fécula de mandioca. Usando o tratamento de 90 min na temperatura de 120°C com uma concentração de 50% (v/v) de ácido. Portanto este estudo também indicou a importância do tempo de tratamento é a concentração do catalisador favorecem a eficiência hidrolitica.

O ácido fosfórico produz teores menos elevados de co-produtos de degradação de açúcares que o ácido sulfúrico. Estudos observaram que o rendimento de glicose diminuiu com a alta concentração de ácido devido à degradação dos monômeros.

No estudo realizado por Gámez e colaboradores (2005) utilizando bagaço de cana de açúcar para ser hidrólisado pelo ácido fosfórico mostrou um bom desempenho. As melhores condições otimizadas neste estudo foram; temperatura de 122 °C, concentração de H_3PO_4 em 4% e 300 min. Estas condições geraram 17,6 g de xilose, 3,0 de glicose e 1,2 g de furfural. Este estuo ajuda a comprovar que o ácido fosfórico quando utilizado para hidrólise existe a necessidade de se utilizar elevadas temperaturas e maiores tempo.

No trabalho desenvolvido por Fontana (2001) usando como matéria-prima o amido de mandioca foi adquirido uma técnica de termopressurização em auto-clave onde as variáveis otimizadas foram a temperatura de 160 °C, pressão de 5,1 atm, concentração do ácido fosfórico de 85% (m/m) e o tempo de hidrólise de 10 minutos. Com estas literaturas fica evidente que existe a necessidade da utilização de maiores temperaturas para a hidrólise do ácido fosfórico. Para se obter maiores temperaturas é preciso utilizar sistemas fechados como reatores onde não ocorre a volatilização do catalisador.

(2°) Uma vantagem econômica da hidrólise com o ácido fosfórico foi em relação ao ajuste do pH da solução onde se utilizou 29 mL de NaOH.

5.4.3. Teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido fosfórico

Os resultados de teor de álcool foram analisados em um espectro UV-VIS através de uma curva padrão de teor de álcool. Estes valores do teor de álcool produzido pela hidrólise com o ácido fosfórico estão representados na figura 43 junto com a curva padrão de teor de álcool.

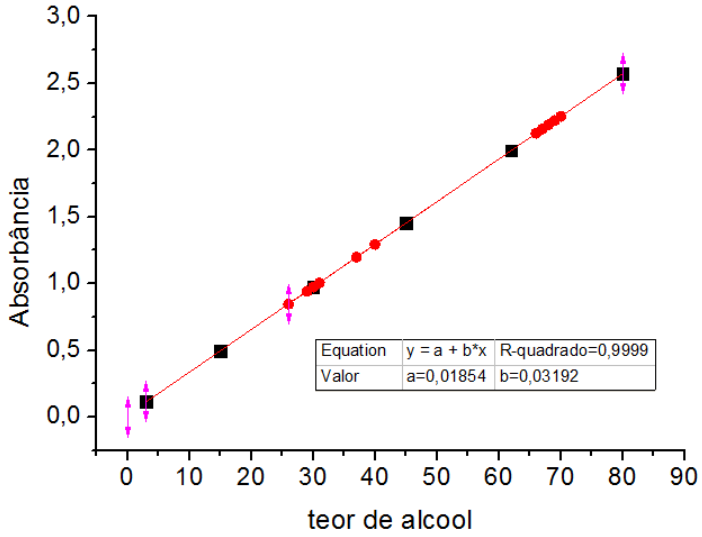

Figura 43. Curva de teor de álcool com os resultados indicados pelos pontos vermelhos da produção e álcool através a hidrólise do ácido fosfórico.

Os valores demonstrados na figura 43 se ajustaram na curva padrão de teor de álcool construída. O melhor resultado demonstrado na curva de teor de álcool foi de 73 °GL no ensaio 3 com tempo de 120 minutos e temperatura de 90°C.

5.4.4. Planejamento fatorial 2^2 – Teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido fosfórico.

A matriz experimental demonstra na tabela a serem executadas pelo emprego do processo da formação de AR pela hidrólise do ácido fosfórico H_3PO_4 para a possível fermentação alcoólica dos tubérculos de *C. esculentus*. A tabela 24 mostra todos os ensaios realizados para a produção do álcool através da hidrolise do ácido fosfórico.

Tabela 24. Matriz experimental e resposta do teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido fosfórico.

Ordem padrão dos ensaios	Ordem dos ensaios	Variáveis reais		Respostas
		Tempo de hidrólise (min)	Temperatura (°C)	Resposta (°GL)
5	1	90,00	70,00	26 ± 2,081
4	**2**	**120,00**	**110,00**	**69 ± 6,506**
7	**3**	**120,00**	**90,00**	**73 ± 5,508**
8	**4**	**90,00**	**110,00**	**66 ± 5,033**
2	5	120,00	70,00	64 ± 5,508
1	6	60,00	70,00	29 ± 7,506
9	7	90,00	90,00	37 ± 7,000
10	8	90,00	90,00	40 ± 5,508
3	9	60,00	110,00	68 ± 6,557
6	10	60,00	90,00	30 ± 4,163
11	11	90,00	90,00	31 ± 3,606

Os resultados de teor de álcool representados na tabela 24 mostrando que os fatores estudando provocam pouca variação nos valores do ensaio 2,3 e 4 do teor de álcool. A principal consequência destes ensaios serem melhores em relação aos outros e pelo fato que na hidrólise com o ácido fosfórico eles produziram maiores quantidade de AR fermentável.

Observa-se na 24 que o ensaio 3 possui a maior quantidade de teor de álcool e aplicando a análise de regressão linear nos dados experimentais obtidos no ensaio obteve-se a equação 9 de segunda ordem de interação de fatores:

$$Teor_álcool = +36{,}95 + 12{,}00 * A + 14{,}00 * B - 9{,}00 * A * B + 11{,}63 * A^2 + 8{,}63 * B^2 \qquad \textbf{(Equação 9)}$$

Foram ajustadas na equação 9 as variáveis independentes e dependentes do modelo de segunda ordem e examinadas em termos da qualidade do ajuste. A ANOVA foi utilizada para avaliar a adequação do modelo e os resultados são mostrados na tabela 25.

Tabela 25. Sumário dos resultados da ANOVA para o álcool produzido pela hidrólise do ácido fosfórico.

Fonte	Soma dos quadrados	g.l.	Média dos quadrados	f-valor	p-valor Prov > F
Modelo	3082,21	5	616,44	7,83	0,0207
A	864,00	1	864,00	10,97	0,0212
B	1176,00	1	1176,00	14,93	0,0118
AB	324,00	1	324,00	4,11	0,0983
A^2	342,74	1	342,74	4,35	0,0913
B^2	188,74	1	188,74	2,40	0,1823
Residual	393,79	5	78,76		
Falta de ajuste	351,79	3	117,26	5,58	0,1556
Erro puro	42,00	2	21,00		
Total	3476,00	10			

Na tabela 25 observa-se que os dois fatores tiveram efeitos significativos na quantidade de teor de álcool. Nota-se que o p-valor (Prob > F) é menor que 0,05 os valores apresentados pelo modelo são significativos. Os efeitos observados foram A e B, os quais tiveram um p-valor menor que 0,05. Este modelo escolhido é adequado para a formação de teor de álcool obtendo bons resultados.

O p-valor na falta de ajuste indicou o valor de 0,1556 que é um valor superior a 0,05 sendo considerado não significativo. Pode-se melhorar este modelo com a redução do mesmo.

O valor do coeficiente de correlação (R^2) e as outras previsões estão representados na tabela 26.

Tabela 26 - Desvio padrão e R^2 para etanol com o ácido fosfórico.

Desvio padrão	8,87	R^2	0,8867
Média	48,00	R^2 ajustado	0,7734
C.V. %	18,49	R^2 predito	- 0,0814
PRESS	3759,10	Precisão adequada	7,934

O valor de (R^2) apresentado na tabela para a equação de regressão obtido pela ANOVA é 88,67%. Este modelo necessita de alguns ajustes para se encaixa com os dados experimentais para obter um limite de confiança de 95 %.

No valor de Previsão adequada que mede a relação sinal-ruído em uma proporção maior do que 4 é desejável. O valor obtido na Previsão adequada é de 7,934 indicando um sinal adequado.

A superfície de resposta foi gerada através dos valores da ANOVA representada na

figura 44.

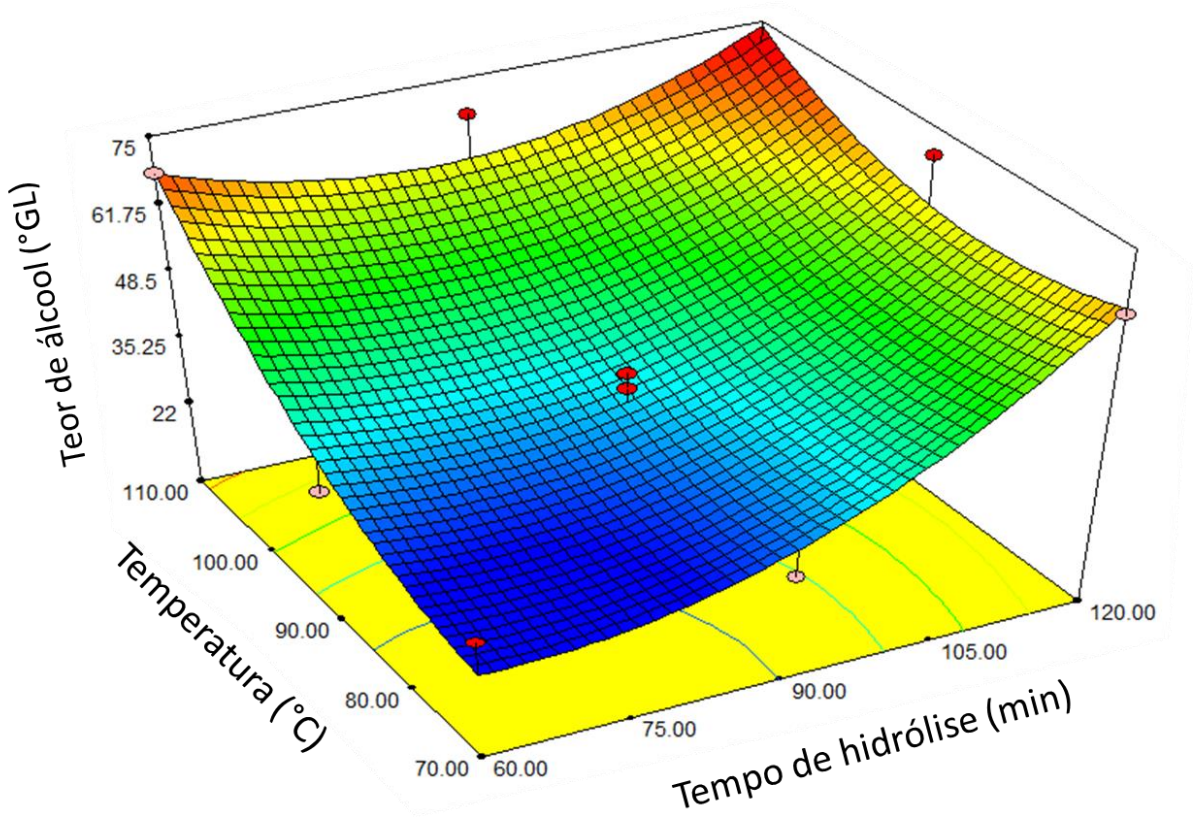

Figura 44. Superfície de resposta para o teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido fosfórico.

O gráfico de superfície de resposta indica na figura 44 que os fatores combinados são satisfatórios para a quantidade de teor de álcool. O modelo mesmo não representando um grau de confiança de 95 % e possuindo um erro de ajuste assim de 0,05 pode ser considerado como significativo tendo interação entre os fatores estudados. Na figura 45 estão apresentados os resultados dos valores preditos versus observados para o planejamento fatorial.

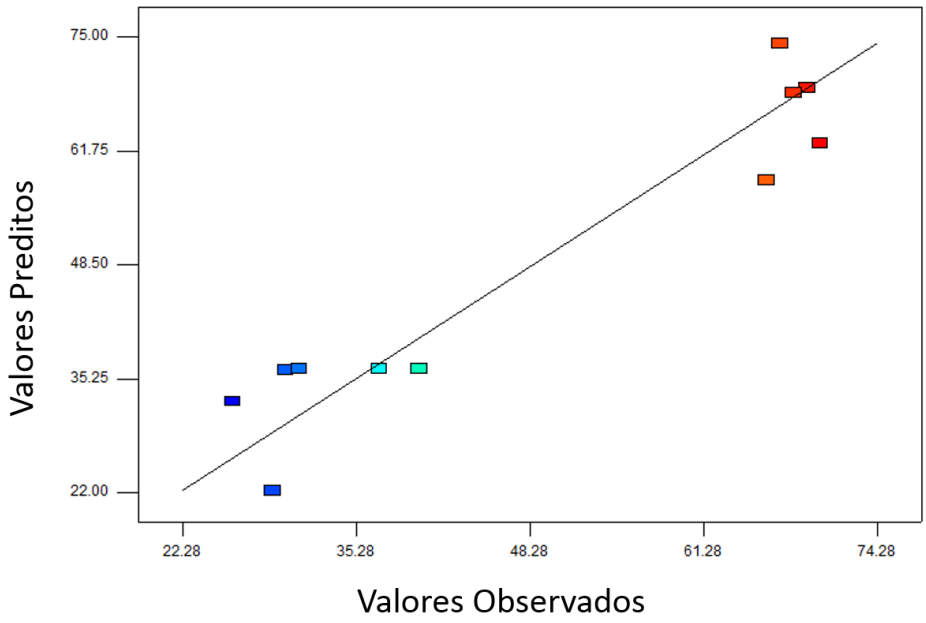

Figura 45. Valores preditos versus observados para a produção de etanol através da hidrólise ácido com o ácido fosfórico.

Na figura 45 apresenta os valores experimentais que estão em 88,67% ajustados ao modelo predito.

Nota-se duas situações onde foi analisada e confirmada por outros estudos em relação a hidrólise com o ácido fosfórico. Tanto aos valores na tabela 24 quanto a superfície de resposta pode ser observada esta situação. Os ensaios 2,3 e 4 possibilitaram um maior valor de teor de álcool ficando com quantidade de °GL maiores em relação a outros ensaios.

Ocorrendo a otimização destes valores os estudos prosseguiram com a variáveis destes três ensaios. Os valores dos ensaios com maiores teores de álcool mostraram que existem duas situações onde a hidrólise do ácido fosfórico possibilitou maiores quantidade de AR fermentáveis com uma grande eficiência na formação de etanol.

(1°) Quando é ajustado o pH da solução hidrolisada pelo ácido fosfórico com uma base forma sais de fosfato que permanecem no hidrolisado, e posteriormente, são utilizados como nutriente pelos microrganismo em meios de fermentação (NEGRO *et al.*, 2014).

(2°) O ácido fosfórico produz teores menos elevados de co-produtos de degradação de açúcares. Estudo mostrado por Oliveira, 2010, no tratamento de hidrólise com o ácido fosfórico em temperatura de 120 °C e tempo de 90 °C não foi gerado concentrações detectáveis de HMF (hidro-metil-furfural).

Estas duas situações explicam porque a fermentação do hidrolisado com ácido fosfórico promoveu um rendimento de teor de álcool significativo. Os indicadores de vantagens do ácido

fosfórico em relação a outro ácido é que ele é mais barato, não é toxico e corrosivo (ZHANG *et al*., 2010, ZHANG et al., 2016).

5.5. Hidrólise ácido com o ácido nítrico – $HNO_{3(aq)}$

5.5.1. Açúcar redutor (HNO_3)

Os resultados da hidrólise ácida para a formação de AR estão representados da figura 46 junto da curva padrão de AR construída.

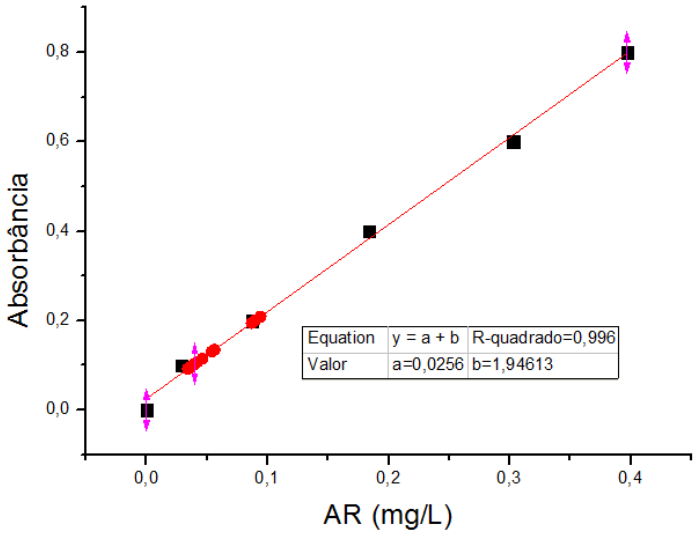

Figura 46 - Curva padrão de açúcar redutor com os pontos de açúcar redutor formados pela hidrólise do ácido nítrico.

A figura 46 mostra a curva padrão de AR mostrou que os resultados realizados pela hidrólise ácido com o ácido nítrico se ajustaram obtendo uma confiança nos valores. O melhor valor indicado pela curva foi de 0,097 ± 0,004 $mg.L^{-1}$ de AR no ensaio 9 com o tempo de minutos e temperatura de 70 °C.

,

5.5.2. Planejamento fatorial 2^2 – hidrólise com o ácido nítrico (HNO_3)

Observa-se a matriz de ensaio apresentada na tabela 27 a serem executadas pelo emprego do catalisador ácido nítrico (HNO_3). Os ensaios realizados para a hidrólise ácida com o ácido nítrico foram feitos em triplicatas para não ocorrer duvidas nos resultados obtidos.

Tabela 27. Matriz experimental e resposta produzida pela hidrólise do ácido nítrico.

Ordem padrão dos ensaios	Ordem dos ensaios	Variáveis reais		Respostas
		Tempo de hidrólise (min)	Temperatura (°C)	Resposta (mg/L)
5	1	90,00	70,00	0,040 ± 0,006
4	2	120,00	110,00	0,052 ± 0,007
7	3	120,00	90,00	0,074 ± 0,006
8	4	90,00	110,00	0,072 ± 0,006
2	5	120,00	70,00	0,041 ± 0,007
1	6	60,00	70,00	0,036 ± 0,008
9	7	90,00	90,00	0,046 ± 0,005
10	8	90,00	90,00	0,034 ± 0,005
3	**9**	**60,00**	**110,00**	**0,097 ± 0,004**
6	**10**	**60,00**	**90,00**	**0,084 ± 0,005**
11	11	90,00	90,00	0,056 ± 0,007

Os valores na tabela 27 mostram que os fatores estudados não possuem uma variação significativa nos valores dos ensaios 9 e 10. Está variação é dada as variáveis de tempo 60 minutos com temperaturas de 90 e 110 °C. O tempo de 120 minutos mostrou que para a hidrólise com o ácido nítrico produziu uma maior quantidade de AR. Os tempos maiores de 60 minutos formaram quantidades de AR mais baixos, isto mostra que existe a necessidade de menores tempos para ocorre a catalise pelo ácido nítrico. As temperaturas de 90 e 110 °C ajudaram a formação AR sendo que temperaturas inferiores produzem quantidade muito baixas de AR.

Nota-se na tabela 27 que o ensaio 9 mostrou a maior quantidade de AR e aplicando a análise de regressão linear nos dados experimentais obtidos nos ensaios, obteve-se a equação 10 de segunda ordem de interação de fatores:

$$AR = +0{,}052 - 0{,}00833 * A + 0{,}017 * B - 0{,}013 * A * B + 0{,}016 * A^2 - 0{,}006789 * B^2 \qquad \textbf{(Equação 10)}$$

As variáveis independentes e dependentes foram ajustadas à equação 10 do modelo de segunda ordem e examinadas em termos de qualidade de ajuste. A ANOVA foi utilizada para avaliar a adequação do modelo e os resultados são mostrados na tabela 28.

Tabela 28. Sumário dos resultados da ANOVA para álcool produzido através da hidrólise do ácido nítrico.

Fonte	Soma dos quadrados	g.l.	Média dos quadrados	f-valor	p-valor Prob > F
Modelo	0,003527	5	0,000705	3,613035	0.0925
A	0,000417	1	0,000417	2,134371	0.2039
B	0,001803	1	0,001803	9,234143	0.0288
AB	0,000625	1	0,000625	3,201557	0.1336
A^2	0,000666	1	0,000666	3,410105	0.1241
B^2	0,000117	1	0,000117	0,598199	0.4742
Residual	0,000976	5	0,000195		
Falta de ajuste	0,000733	3	0,000244	2,014893	0.3487
Erro puro	0,003527	2	0,000705		
Total	0,000417	10			

Nota-se na tabela 28 que os dois fatores produziram determinada quantidade de AR. Este modelo é considerado significativo porque seu p-valor é melhor que 0,05. O efeito estatisticamente significativo foi observado no fator B, o qual o P-valor é menor que 0,05. O fator que se mostrou significativo foi a temperatura de hidrólise para a produção de AR usando o ácido nítrico como catalisador.

A falta de ajuste na análise do "F-valor" implica em um valor de 4,54 que indica não ser significativo ao erro puro. Isto indica que este modelo necessita de ajuste para conseguir melhores resultados.

O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi avaliado para averiguar se o processo de hidrólise ácida com o ácido nítrico indicado os valores na tabela 29.

Tabela 29. Desvio padrão e R^2 para a produção de AR através da hidrólise do ácido nítrico.

Desvio padrão	0,013972	R^2	0,783223
Média	0,057455	R^2 ajustado	0,566446
C.V. %	24,3184	R^2 predito	-0,22735
PRESS	0,005526	Precisão adequada	6,94935

Observa-se na tabela que o coeficiente (R^2) para a equação de regressão obtido da ANOVA é 0,7832. Isto indica que esse modelo não se encaixa com os dados experimentais com limite de confiança de 95%. A tabela também mostra uma Previsão Adequada (6,94935) maior que 4,00 indicando que este modelo é adequado e pode ser usá-lo para o estudo da hidrólise ácida com o ácido nítrico.

Com os valores indicados pela tabela ANOVA foi gerado a superfície de resposta mostrada na figura 47.

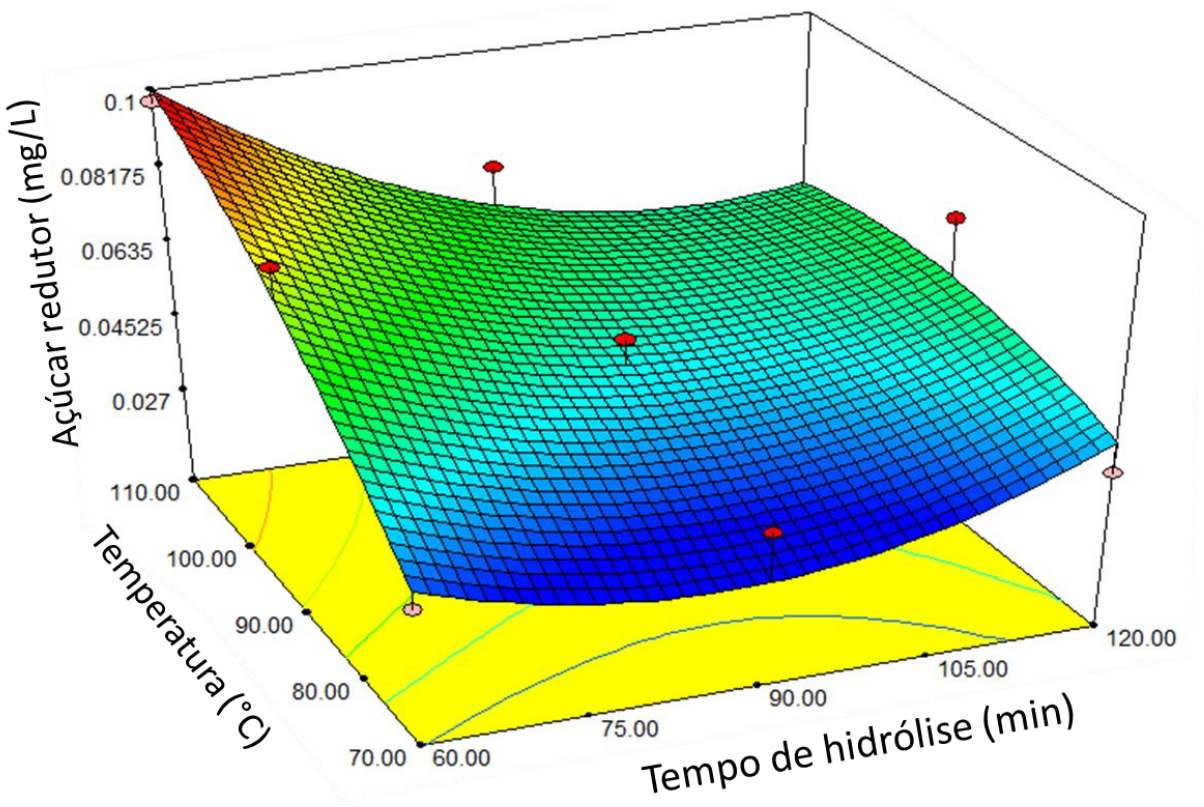

Figura 47. Superfície de resposta para a formação de AR realizado pela hidrólise do ácido nítrico.

O gráfico representado na figura 47 indica que os dois fatores combinados não resultaram em uma quantificação satisfatória de AR. Como o modelo utilizado não é significativo, obteve-se um efeito que não colaborou para a hidrólise com o ácido nítrico para a suposta formação de AR. Mesmo que os ensaios 9 e 10 deram quantidade de AR maiores que os outros ensaios com a hidrólise do ácido nítrico pode-se afirmar que esta quantidade de AR não é suficiente para obter uma fermentação alcoólica com uma futura formação de teor de álcool significativa. Na figura 48 estão apresentados os resultados de valores preditos versus observados para o planejamento fatorial.

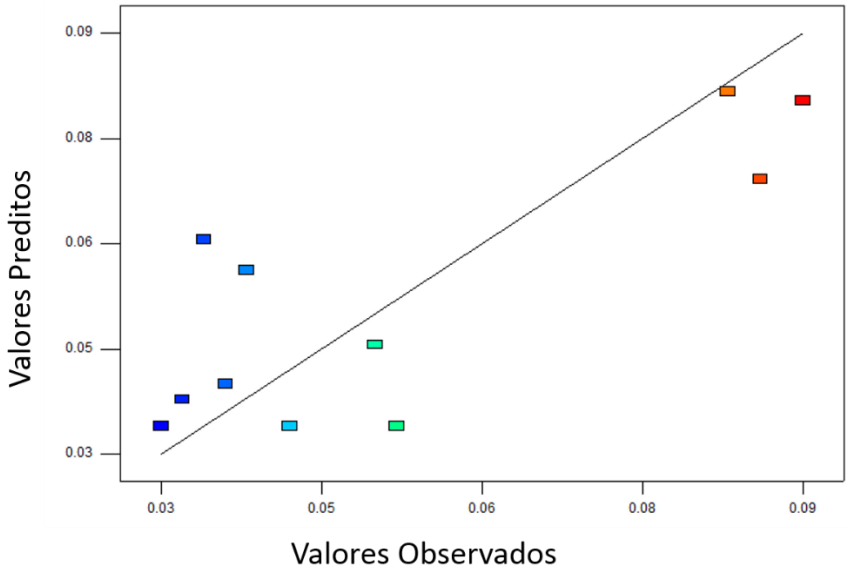

Figura 48. Valores preditos versus observados para a produção de AR através da hidrólise com o ácido nítrico.

Na figura 48 apresenta que os valores experimentais estão em 78,32% ajustados ao modelo predito.

Com os resultados da hidrólise usando o ácido nítrico observou-se uma situação onde foi analisado e confirmado o desempenho do processo. Os resultados que tiveram melhores rendimento na hidrólise foram os ensaios 9 e 10, nos quais, o calor de AR ficou mais elevado que os demais. Nestes dois experimentos a formação de AR foi suficiente para ser fermentado gerado álcool.

Com esses resultados calculados, o estudo prosseguiu somente com a variáveis destes dois ensaios.

Os resultados dos ensaios com a hidrólise do ácido nítrico nos tubérculos da planta *C. esculentus* mostraram que existe duas situações:

(1°) Estudos realizado por Rodriguez-Chong e Zhang usando como matéria prima o bagaço de cana para a hidrólise com ácido nítrico mostraram que deve ser utilizado tempos reduzidos e temperatura elevadas (Rodriguez-Chong et al., 2004; Zhang et al., 2010). O estudo de Rodriguez-Chong indicou a melhor condição da hidrólise com o ácido nítrico usando temperatura de 122°C, concentração do ácido de 6% e 9,3 minutos. A quantidade de xilose quantificada foi de 18,6 g/L, 2,87 g/L de glicose e 1,32 g/L de furfural. No estudo de Zhang a condição ótima foi utilizando temperatura de 150°C, concentração do ácido de 0,6% HNO_3 e 1 minuto. Este estudo explica que para realizar a hidrólise com o ácido necessário utilizar elevadas temperaturas e tempos mínimos. A preocupação de usar menores tempos é para que

não ocorra a degradação do AR formados. Um outro estudo realizado por Zhang utilizando o ácido sulfúrico para a hidrólise do bagaço de cana nas mesmas condições estudas para o ácido nítrico demonstram uma elevada variação na quantidade de xilose e glicose. No estudo da hidrólise com o ácido sulfúrico usando as condições de temperatura 80 °C, concentração do ácido 5% e tempo de 240 minutos produziram uma quantidade de 13,21 g/L de xilose ,5,07 g/L de glicose e 0,8 g/L de furfural.

(2°) O modelo utilizado para a hidrólise com o ácido nítrico neste trabalho não foi o mais adequado pois vai contra outros estudos que usaram temperaturas maiores que 110 °C e tempos menores que 60 minutos. E necessário refazer este modelo com menores tempos e com maiores temperaturas para se obter melhores resultados.

5.5.3. Teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido nítrico

Os resultados da hidrólise com o ácido nítrico foram analisados em uma espectro UV-VIS onde foi construída uma curva teor de álcool. Estes valores estão apresentados na figura 49 junto com a curva padrão de teor de álcool.

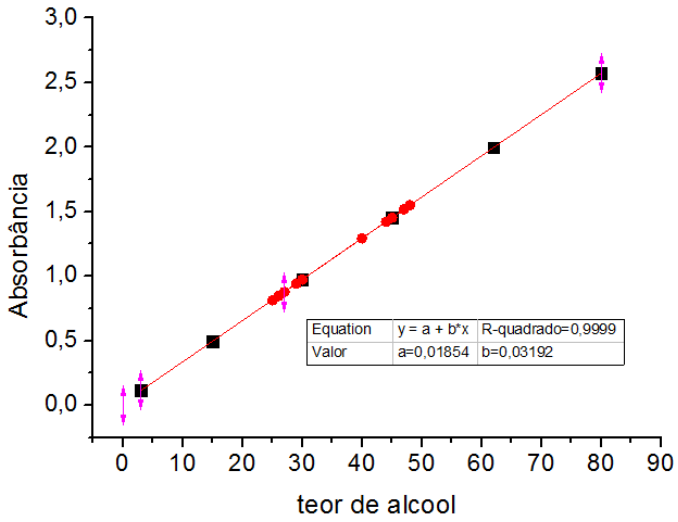

Figura 49 - Curva indicando os resultados da hidrólise com o ácido nítrico em pontos vermelho junto com a curva de açúcar redutor com ponto em preto.

Observa-se na figura 49 que os valores obtidos pela hidrólise do ácido nítrico se ajustaram na curva padrão de teor de álcool. O melhor resultado demonstrado na curva de teor de álcool foi de 48 °GL no ensaio 5 com tempo de hidrólise de 120 minutos e temperatura de 70 °C.

5.5.4. Planejamento fatorial 2^2 – Teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido nítrico.

A tabela 30 de experimento está demonstrando os ensaios a serem executados pelo emprego do processo de hidrólise com o HNO_3 produzido ARs fermentáveis.

Tabela 30 - Matriz experimental e resposta do teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido nítrico.

Ordem padrão dos ensaios	Ordem dos ensaios	Variáveis reais		Respostas
		Tempo de hidrólise (min)	Temperatura (°C)	Resposta (°GL)
5	1	90,00	70,00	27 ± 5,080
4	2	120,00	110,00	42 ± 6,506
7	3	120,00	90,00	40 ± 6,028
8	4	90,00	110,00	25 ± 6,000
2	5	120,00	70,00	31 ± 4,509
1	6	60,00	70,00	27 ± 5,568
9	7	90,00	90,00	29 ± 4,729
10	8	90,00	90,00	26 ± 4,509
3	**9**	**60,00**	**110,00**	**48 ± 4,000**
6	**10**	**60,00**	**90,00**	**47 ± 4,041**
11	11	90,00	90,00	40 ± 4,583

Os valores de teor de álcool mostrados na tabela 30 apontam que os fatores estudados não tiveram uma variação significativa nos resultados dos ensaios 9 e 10 de teor de álcool. A quantidade de açúcar gerado pela hidrólise do ácido nítrico ajudou a formação de álcool no processo fermentativo sendo que os ensaios 9 e 10 foram os que produziram maiores quantidades de AR.

Nota-se na tabela 30 o ensaio 9 possui a maior quantidade de teor de álcool e aplicando a análise de regressão linear nos dados experimentais obtidos nos ensaios, obteve-se a equação 11 de segunda ordem de interação de fatores:

$$Teor_álcool = +31{,}74 + 2{,}50 * A + 5{,}33 * B - 0{,}50 * A * B + 11{,}66 * A^2 - 5{,}84 * B^2 \qquad \textbf{(Equação 11)}$$

Foram ajustadas as variáveis onde independentes e dependentes na equação 11 do modelo de segundar ordem e examinadas em termos da qualidade de ajuste. A ANOVA foi utilizada para avaliar a adequação do modelo e os resultados são mostrados na tabela 31.

Tabela 31. Sumário dos resultados da ANOVA para álcool produzido pela hidrólise do ácido nítrico.

Fonte	Soma dos quadrados	g.l.	Média dos quadrados	f-valor	p-valor Prob > F
Modelo	592,5805	5	118,5161	12,35446	0.0077
A	24	1	24	2,501829	0.1746
B	368,1667	1	368,1667	38,37875	0.0016
AB	64	1	64	6,671544	0.0493
A^2	107,9018	1	107,9018	11,24799	0.0202
B^2	62,66842	1	62,66842	6,532736	0.0509
Residual	47,96491	5	9,592982		
Falta de ajuste	45,96491	3	15,32164	15,32164	0.0619
Erro puro	2,00	2	1,00		
Total	640,5455	10			

Nota-se na tabela 31 que os dois fatores produziram determinada quantidade de teor de álcool. O p-valor para este modelo ficou abaixo de 0,05 indicado que este modelo é significativo. Os fatores que apresentaram interação foram B, AB, A^2 e B^2, os quais demonstraram um p-valor menor que 0,05.

O modelo escolhido é adequado para a produção de álcool através da hidrólise do ácido nítrico. Porem existe a necessidade do ajuste neste modelo com a redução de ensaios pois a falta de ajuste fico com valor acima de 0,05.

O resultado do coeficiente de correlação (R^2) foi avaliado e outros valores de ajuste para averiguar se o processo de produção de álcool através da hidrólise com o ácido nítrico.

Tabela 32 - Desvio padrão e R^2 para a produção de álcool através da hidrólise do ácido nítrico.

Desvio padrão	3,097254	R^2	0,925119
Média	37,63636	R^2 ajustado	0,850237
C.V. %	8,229419	R^2 predito	0,509948
PRESS	313,9005	Precisão adequada	12,32494

Na tabela 32 o coeficiente de correção (R^2) para a equação de regressão obtido da ANOVA é de 92,51% Isto indica que esse modelo está fora do limite de confiança que é de 95 %. O valor de Previsão Adequada (12,3249) indica que este valor é adequado pois é maior que 4,00.

Com os valores indicados pela tabela ANOVA foi gerado o gráfico de superfície de resposta mostrado na figura 50.

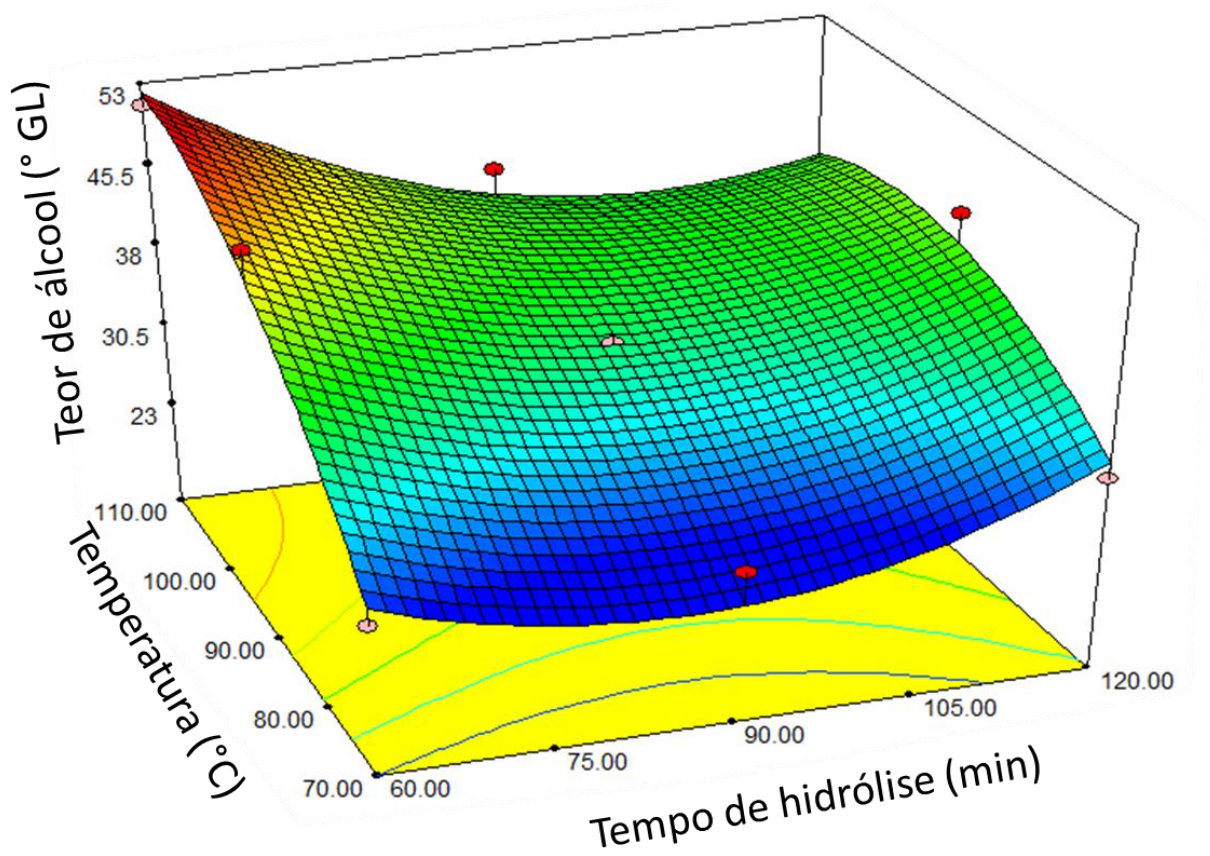

Figura 50. Curva de superfície de resposta para o teor de álcool produzido pela hidrólise do ácido nítrico.

O gráfico de superfície de resposta demostrado na figura 50 mostra que os fatores combinados resultaram na formação de AR fermentáveis para a produção de álcool. Como o modelo utilizado é significativo, obteve-se que existe uma situação onde foi analisada e confirmada a melhor temperatura e tempo de hidrólise utilizado o ácido nítrico. Nota-se que essa situação é observada tanto na superfície de resposta quanto nos valores de AR da tabela 42. Estes resultados são os ensaios 9 e 10 nos quais, os valores de teor de álcool ficaram maiores que os demais ensaios. Nestes dois ensaios a formação de ARs fermentáveis foram maiores disponibilizado uma quantidade de teor de álcool maior. Na figura 51 estão apresentados os resultados de valores preditos versus observados para o planejamento fatorial.

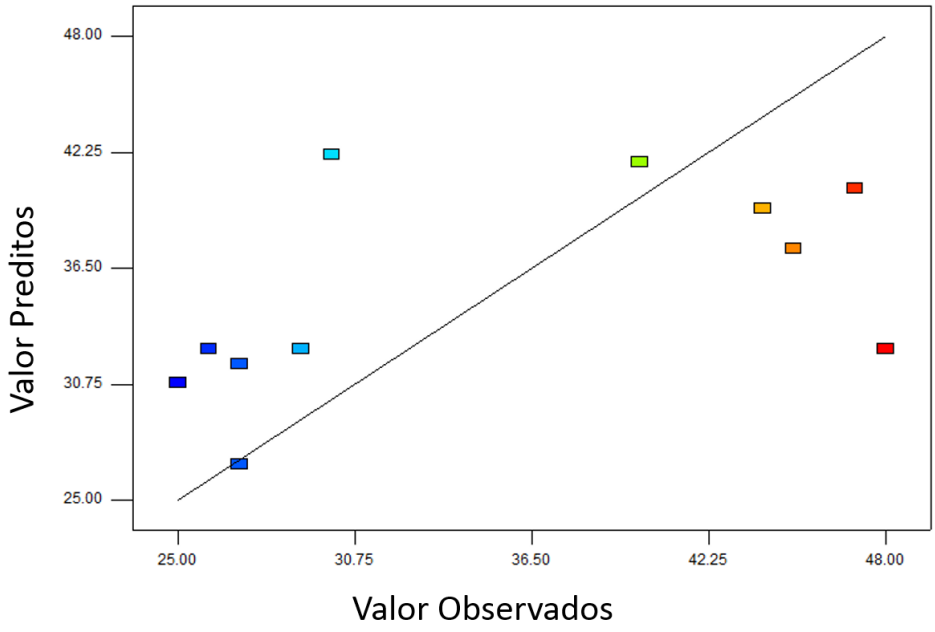

Figura 51. Valores preditos versus observados para a produção de etanol através da hidrólise com o ácido nítrico.

Na figura 51 apresenta que os valores experimentais estão em 92,51% ajustados ao modelo predito.

Com esses resultados calculados, o estudo prosseguiu somente com as variáveis destes dois ensaios.

Os resultados dos dois ensaios com maior teor de álcool mostram que existe uma situação onde a hidrólise do ácido nítrico pode apresentar grande eficiência:

(1°) As quantidades baixas de °GL foram causadas pela pouca quantidade de AR fornecido para a fermentação. A hidrólise ácida com o ácido nítrico não foi efetiva o suficiente para formação de uma quantidade significativa de AR comprometendo a formação de etanol.

5.6. Análises físico-químicas para o álcool dos tubérculos da *C. esculentus.*

As análises físico-químicas foram realizadas com os melhores resultados de teor de álcool, assim, os álcoois analisados foram o ensaio 8 para o HCl o ensaio 10 para o H_2SO_4 o ensaio 3 para o H_3PO_4 e o ensaio 9 para o HNO_3. Estas amostras foram analisados no laboratório de combustível localizado na UNICENTRO/CEDETEG. As análises realizadas foram Aspecto visual, cor visual, teor alcoólico, potencial hidrogeniônico (pH) e condutividade elétrica. Estás análises então apresentadas com seus resultados na tabela 33.

Tabela 33. Parâmetro físico-químico dos álcoois produzidos pela hidrolise dos ácidos HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 e o HNO_3.

Característica	Método	Especificação	Etanol				Unidade
			HCl	H_2SO_4	H_3PO_4	HNO_3	
Aspecto Visual	Visual	L.I.I*(1)	L.I.I.	L.I.I.	L.I.I.	L.I.I.	-
Cor Visual	Visual	0 A 3**(2)	0	0	0	0	-
Teor alcoólico	NBR	92,5 – 93,8	76,0	66,0	73,0	48,0	°INPM
Potencial	NBR	$7{,}0 \pm 1{,}0$	6,2	6,0	6,8	6,0	-
Condutividade	ASTM D	389 máx.	136	121	130	110	µS/m

(*) L.I.I – Límpido e isento de impurezas.

(**) Oficio n° 249/2006/SQP. Incolor (cor 0) e no máximo cor 3.

Nota-se que as análises estão em conformidade com os parâmetros exigidos pela ANP. Exceto pelo ensaio de teor alcoólico que está abaixo da faixa estipulada pela ANP.

O ensaio de massa especifica não foi efetivado porque a quantidade de álcool destilado na fração “corpo” foi inferior a 5 mL. Por este motivo foi utilizado um alcoômetro e o espectro UV-VIS para analisar a quantidade de álcool formado.

5.7. Análise de etanol no espectro infravermelho

Um espectrômetro da maraca Perkin Elmer Frontier – propriedade da Universidade tecnologia Federal do Paraná – UTFPR localizado no *campus* de Medianeira (PR) – foi utilizado na leitura de todas as amostras consideradas como o melhor resultado de teor de álcool. A resposta do equipamento na média de 5 varreduras de absorbância numa região de comprimento de onda sendo que uma delas inicialmente foi utilizado o etanol absoluto como padrão.

As amostras escolhidas como melhores valores de cada ácido estão demonstradas na tabela 34 com as variações de temperatura e tempo.

Tabela 34 – Melhores valores das amostras de etanol hidrolisados de cada ácido.

Ácido	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Teor de álcool (°GL)
HCl	90	90	76 ± 4,041
H_2SO_4	90	90	66 ± 8,000
H_3PO_4	90	120	73 ± 5,033
HNO_3	110	60	48 ± 4,000

Inicialmente foi utilizado etanol absoluto como padrão para posteriormente analisar as 4 amostras alcoólicas. Na figura 52 está o espectro do etanol absoluto analisado.

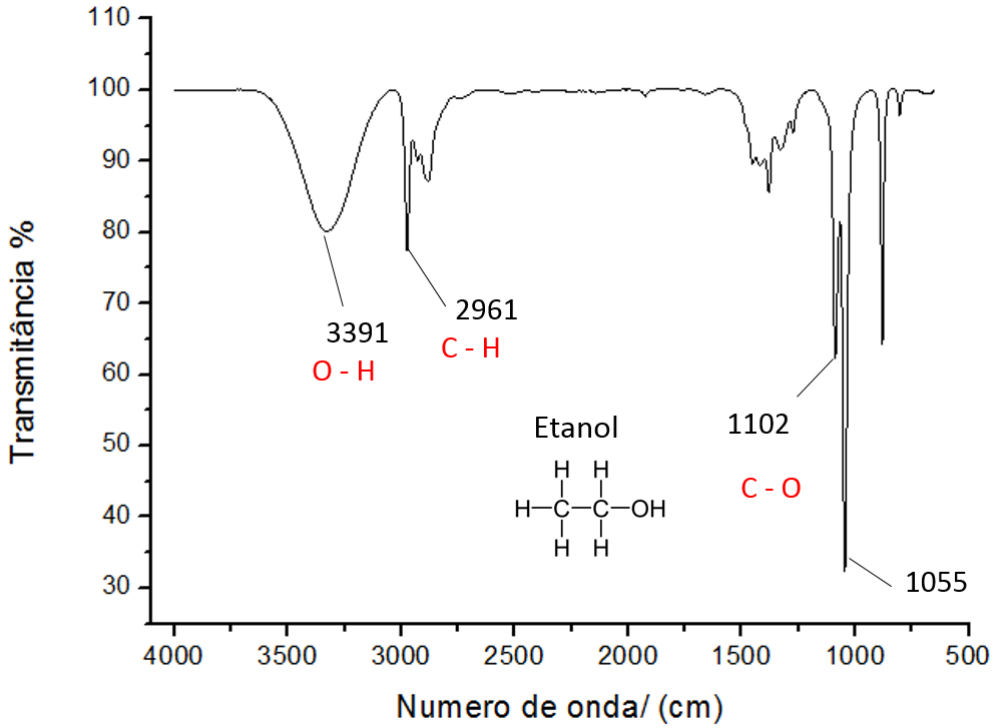

Figura 52 – Espectro infravermelho do etanol absoluto.

As bandas de absorção que caracterizam os álcoois são aquelas devido ao estiramento a ligação o – H na região de 3200 – 3700 cm^{-1} e da ligação C – O entre 1000 e 1280 cm^{-1}. A posição e a intensidade da absorção do estiramento da ligação O – H depende da extensão em que estes grupos estão envolvidos em ligações de hidrogênio.

Em seguida as figuras 53 – 56 mostram os espectros das amostras alcoólicas hidrolisadas pelos ácidos e fermentadas.

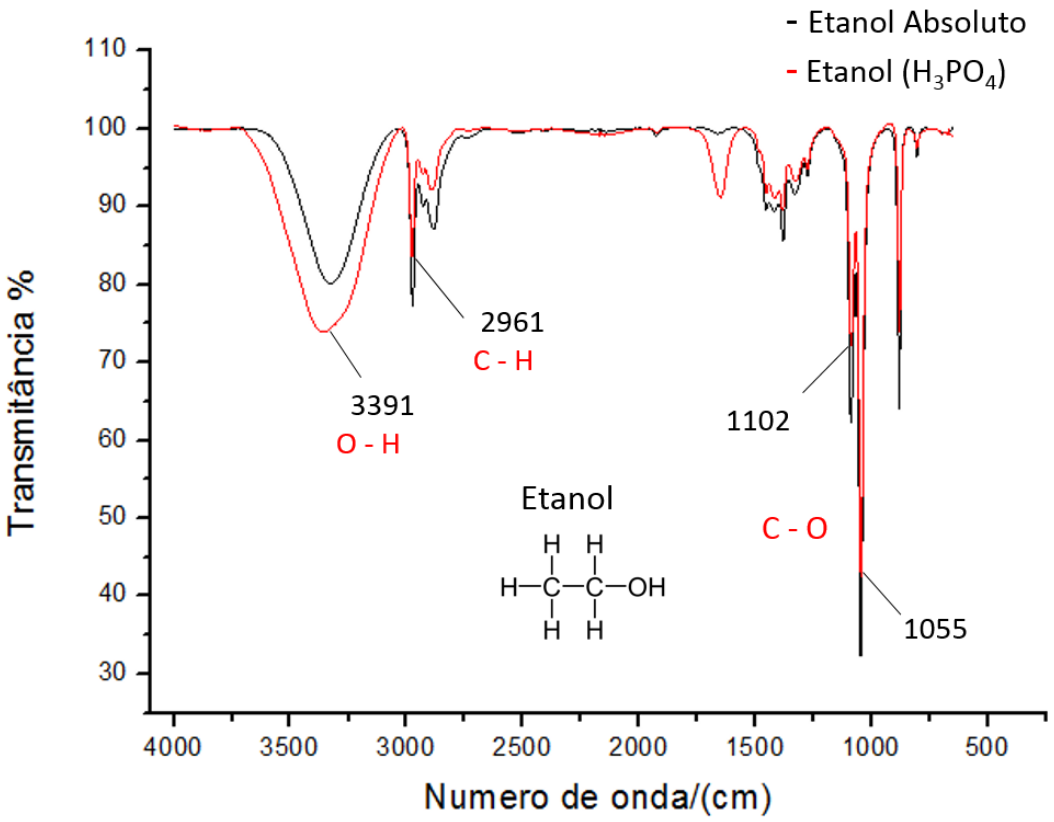

Figura 53 – espectro infravermelho do Etanol produzido pela hidrólise do ácido clorídrico.

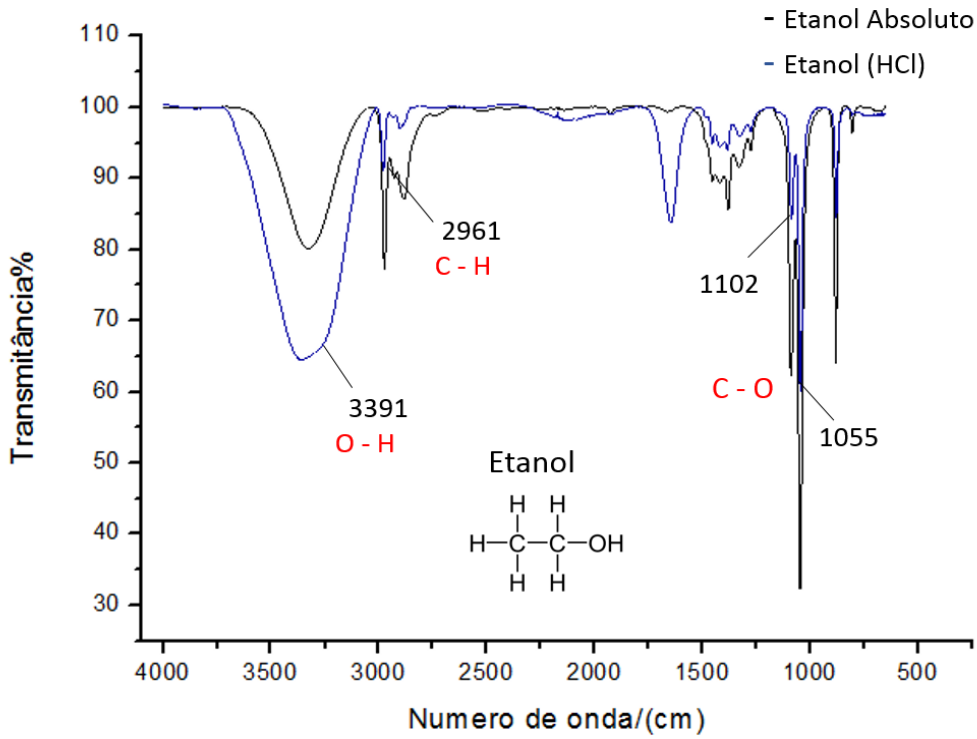

Figura 54 – Espectro infravermelho do etanol produzido pela hidrólise do ácido clorídrico.

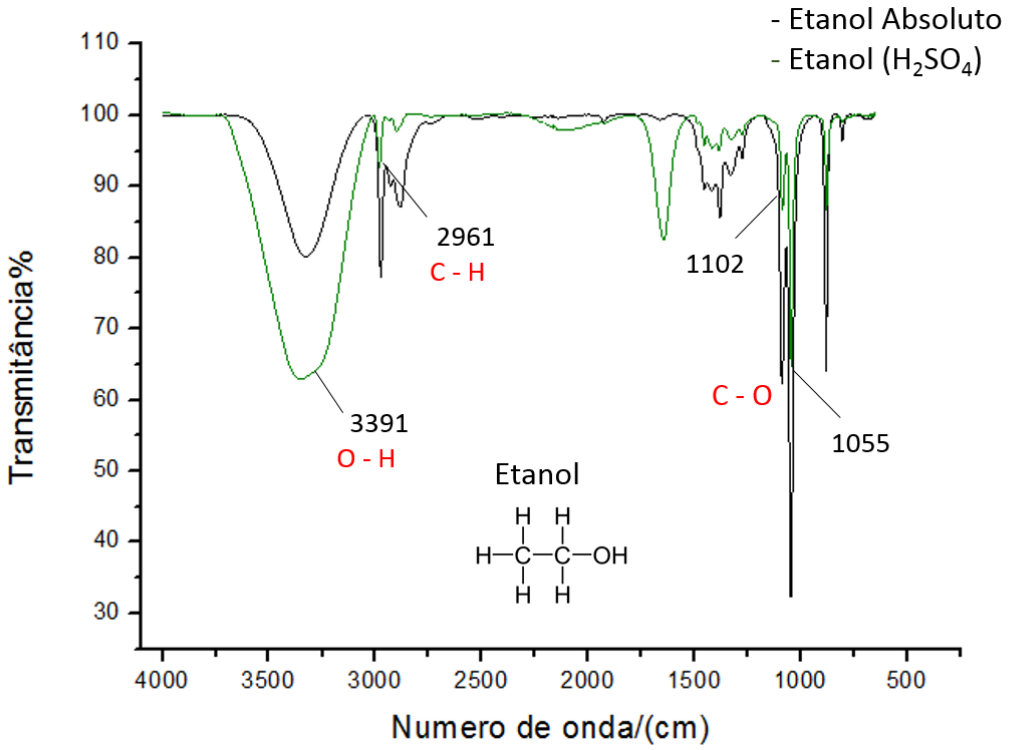

Figura 55 – Espectro infravermelho do etanol produzido pela hidrólise do ácido sulfúrico.

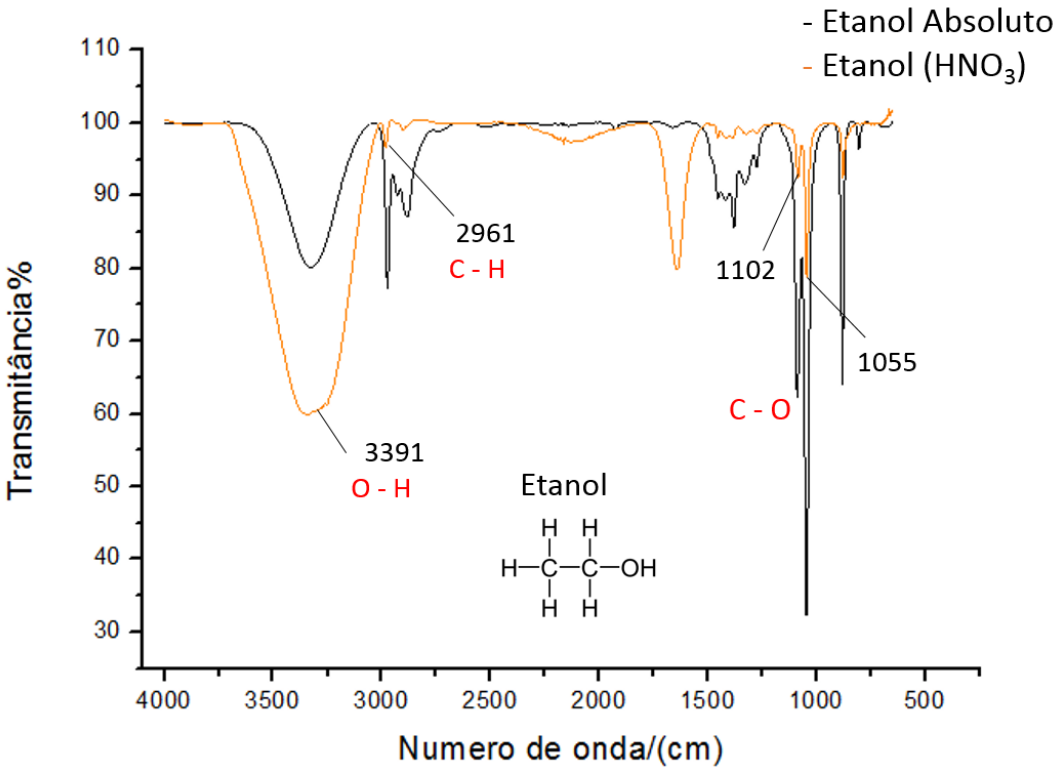

Figura 56 - espectro infravermelho do Etanol produzido pela hidrólise do ácido nítrico.

Uma análise comparativa dos espectros dos álcoois produzidos pela hidrólise dos ácidos com o etanol absoluto, permite observar que o espectro infravermelho do Etanol produzido pela

hidrolise com ácido fosfórico demonstrado na figura 53 se aproxima mais do espectro infravermelho do Etanol absoluto.

A banda larga na região de 3200 – 3700 cm^{-1} mostrou que o espectro do etanol produzido pela hidrólise do ácido fosfórico possui um alargamento menos no eixo da transmitância (ESTRACANHOLLI, 2012). Isto representa uma quantidade inferior de água em relação a outros espectros de etanol. A banda de C – O na região de 1000 e 1280 cm^{-1} do espectro de etanol produzido pela hidrólise do ácido fosfórico se comporta de maneira semelhante ao etanol absoluto. As bandas de C – O dos outros espectros se comportaram de maneira destoada fugindo do comportamento do etanol absoluto.

Então é possível afirmar que a amostra de etanol analisada de espectro infravermelho possui um etanol de melhor qualidade com um grau °GL de 73 ± 5,508 com variáveis de temperatura de 90 °C e tempo de hidrólise de 120 minutos.

5.8. Estudo cinético

No estudo cinético para a hidrólise ácida dos tubérculos da planta *C. esculentus* foram utilizados os ácidos que apresentaram melhor resultado de açúcar redutor e teor de álcool. Estes ácidos foram: o ácido clorídrico (HCl) utilizando temperatura de 90 °C e tempo de hidrólise de 90 minutos e o ácido fosfórico (H_3PO_4) na temperatura de 90 °C e o tempo de hidrólise de 120 minutos.

Para o ácido clorídrico com o ensaio 8 foi possível obter uma quantidade de AR de 0,281 mg L^{-1} e um teor de álcool de 76 °GL. No estudo com a hidrólise com o ácido fosfórico o ensaio 3 proporcionou uma quantidade de AR de 0,175 mg L^{-1} e um teor de álcool de 73 °GL. Com estas variáveis otimizadas foi possível realizar um estudo cinético entregando estes dois ácidos.

Neste estudo cinético foi utilizado o método de ajuste da melhor reta obtida com as equações cinética de velocidade demonstradas na tabela 35.

Tabela 35. Tabela com as reações zero, primeira e segunda ordem.

Ordem	Equação cinética	Equação concentração tempo
0	Velocidade = k	$[A] = [A]_0 - kt$
1	Velocidade = k[A]	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
2	Velocidade = $k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

As variáveis utilizadas para realizar o estudo foram as temperaturas de 70, 90 e 110 °C com tempos de 60, 90 e 120 °C. Este estudo foi realizado para obter a ordem de reação e as constantes de velocidade da hidrólise ácida utilizando os tubérculos da planta *C. esculentus*. Nas tabelas 36 e 37 estão representados os resultados obtidos pelas variáveis de temperatura e tempo de hidrólise.

Tabela 36. Tempo de hidrólise utilizando o ácido clorídrico e a concentração de AR formado.

Tempo	Concentração de AR em (70 °C)	Concentração de AR em (90 °C)	Concentração de AR em (110 °C)
0	0	0	0
15	0,01	0,037	0,016
30	0,018	0,072	0,022
45	0,025	0,094	0,031
60	0,042	0,132	0,042
75	0,088	0,181	0,089
90	0,124	0,269	0,143

Os valores da hidrólise com o ácido clorídrico foram até 90 minutos porque ocorreu o decaimento na quantidade de AR após ultrapassar este tempo. Então para se obter uma linearidade nos resultados foi adotado em usar os valores crescentes.

Tabela 37. Tempo de hidrólise utilizando o ácido fosfórico e as concentrações de AR formadas nas diferentes temperaturas.

Tempo (min)	Concentração de AR em (70 °C)	Concentração de AR em (90 °C)	Concentração de AR em (110 °C)
0	0	0	0
15	0,009	0,017	0,018
30	0,016	0,027	0,026
45	0,024	0,033	0,035
60	0,039	0,047	0,046
75	0,082	0,097	0,092
90	0,121	0,133	0,138
105	0,126	0,143	0,142
120	0,131	0,144	0,137

O estudo cinético com o ácido fosfórico foi utilizado o tempo de 120 minutos pois teve um aumento crescente na quantidade de AR não tendo variação de quantidade nos demais tempos superiores. Com estes valores contidos na tabela 36 e 37 foi possível construir os gráficos de cinética de reação utilizando as três equações para encontrar as retas e o coeficientes de correlação de cada ácido. Nas figuras 57 – 62 estão indicadas a reação de ordem zero, primeira e segunda.

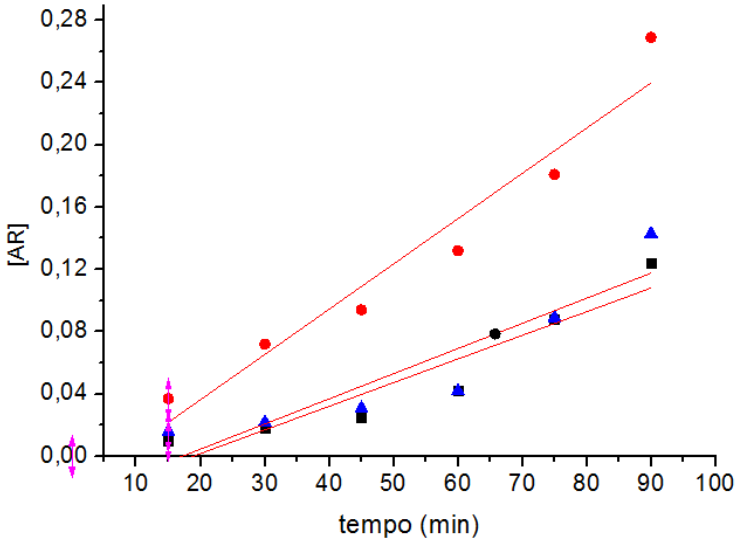

Figura 57. Curvas de ordem zero para a hidrólise com o ácido clorídrico. Pela regressão linear foi possível obter a média dos R^2=0,861.

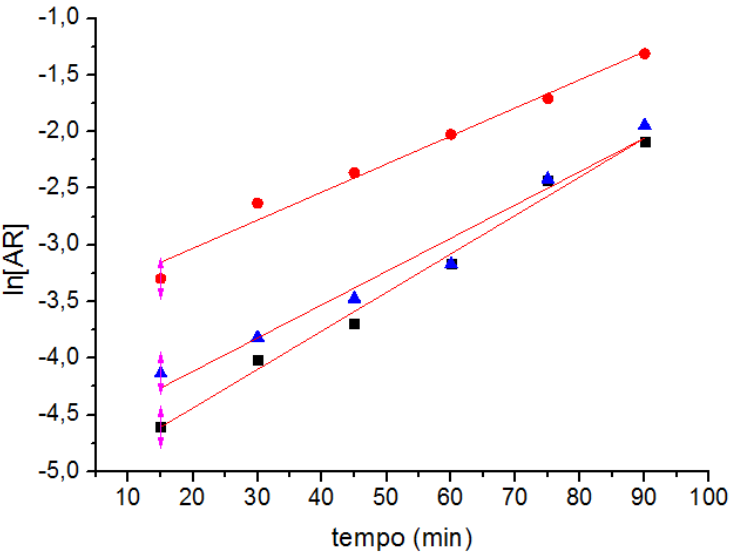

Figura 58. Curvas de primeira ordem para a hidrólise com o ácido clorídrico. Pela regressão linear foi possível obter a média dos valores R^2= 0,976.

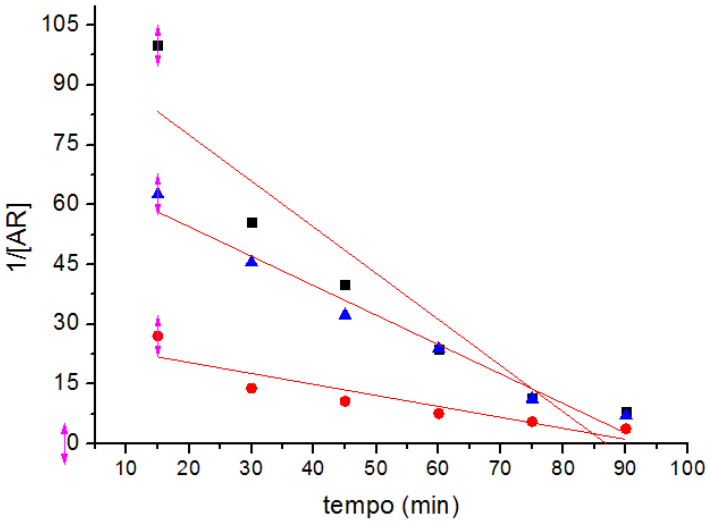

Figura 59. Curvas de segunda ordem para a hidrólise com o ácido clorídrico. Pela regressão linear foi possível obter a média dos valores R^2= 0,873.

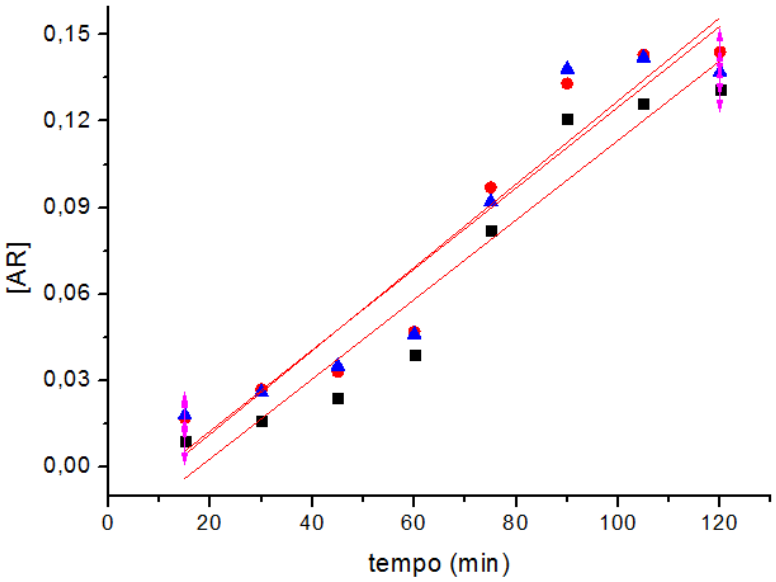

Figura 60. Curvas de ordem zero para a hidrólise com o ácido fosfórico. Pela regressão linear foi possível obter a média dos valores R^2= 0,908.

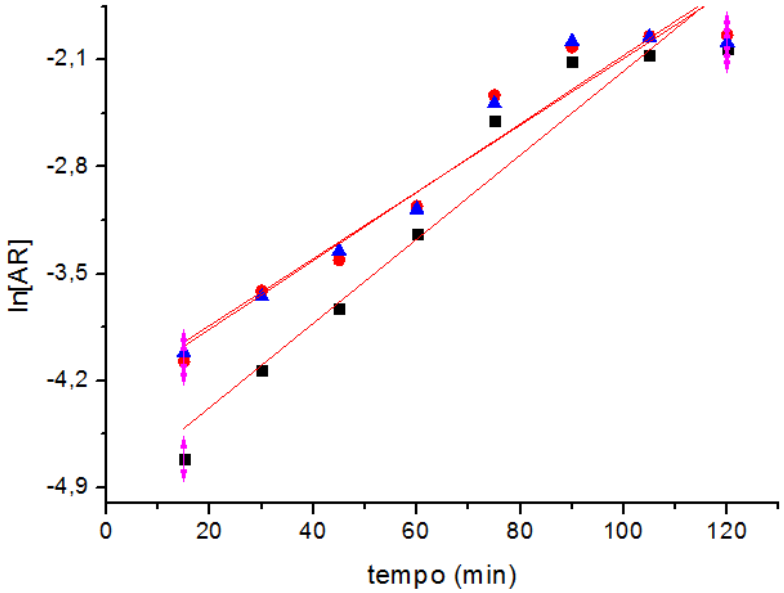

Figura 61. Curvas de primeira ordem para a hidrólise com o ácido fosfórico. Pela regressão linear foi possível obter a média dos valores R^2= 0,929.

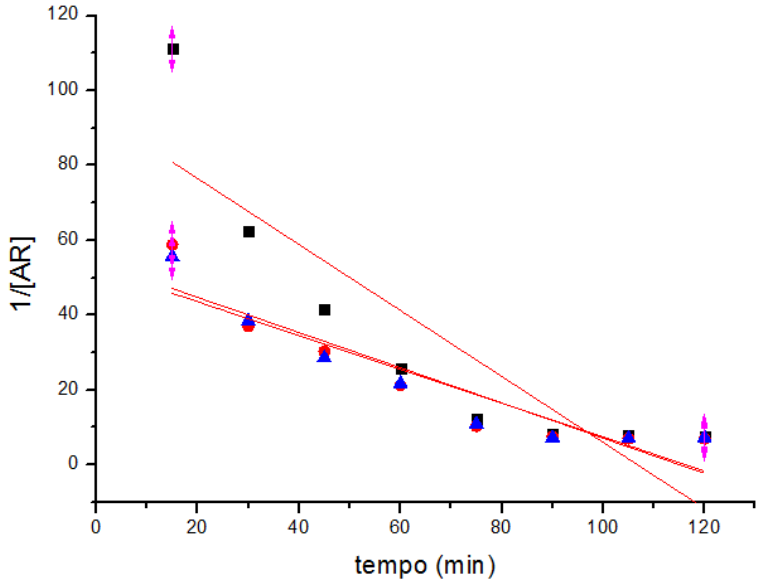

Figura 62. Curvas de segunda ordem para a hidrólise com o ácido fosfórico. Pela regressão linear foi possível obter a média dos valores R^2= 0,807.

Com a construção das curvas foi utilizando o ajuste de regressão linear, que indicou os valores de R^2 e os valores das constantes. Estes valores sugerem a ordem de reação do processo de hidrólise de cada ácido, de acordo com o maior valor de R^2. Barreto (2011) realizando um estudo cinético de biodegradação de uma mistura de corantes têxteis usando o fungo *Ganoderma* sp. Neste estudo foi usado como parâmetro os coeficientes de correlação para identificar a ordem de reação do processo. Conforme Toralles (2016) uso um estudo cinético determinado as constantes cinéticas de degradação do ácido ascórbico em purê de pêssego

utilizado como variáveis a temperatura e concentração. A forma que ele encontrou a ordem de reação para a degradação do purê de pêssego foi se baseado pelo coeficiente de correlação (R^2).

Na tabela 38 estão apresentados todos os parâmetros cinéticos para o processo da hidrólise com o HCl e o H_3PO_4.

Tabela 38. Parâmetros cinéticos calculados para hidrolise dos tubérculos da planta *C. esculentus* utilizando o ácido clorídrico e o ácido fosfórico com os melhores valores de R^2.

Ácido	Ordem	Temperatura (°C)	R^2	k (10^{-3} min^{-1})
HCl	Primeira	70	**0,977**	0,034
	Primeira	90	**0,985**	0,025
	Primeira	110	**0,967**	0,029
H_3PO_4	Primeira	70	**0,930**	0,028
	Primeira	90	**0,931**	0,021
	Primeira	110	**0,926**	0,022

O processo de hidrólise, de diferentes matérias primas e diferentes ácidos, foi estudado por diversos pesquisadores. Conforme Ranganathan (1985) e Guerra-Rodríguez (2012) a hidrolise da matéria prima de palha do trigo via ácido sulfúrico em diferentes concentrações apresenta reação de primeira ordem, para temperaturas de 140 e 130 °C respectivamente e os valores de k tiveram uma variação de 0,15 a 5 $x10^{-4}$ min^{-1}. Lu (2002) estudou o processo de hidrólise da palha do milho via H_2SO_4 nas quantidades de 2, 4 e 6 g em uma temperatura de 80 °C e a resposta para o sistema foi referente a uma reação de primeira ordem com valores de k variando entre 0,015 a 0,0025 min^{-1} e Zhang (2010) realizou um estudo na temperatura de 150, 165 e 180 °C com HNO_3 nas concentrações de 0,2; 0,4 e 0,6 % (m/m), para a palha de milho e apresentou que a reação também segue o comportamento de primeira ordem, é necessário considerar os modelos propostos na literatura, consideram uma sequência de reações no processo de hidrólise e estas são de primeira ordem.

Na tabela 38 foi possível observar que os maiores valores de R^2 para o processo de hidrólise via HCl, para as três temperaturas estudadas indicam que a reação seja de primeira ordem, com valores de R^2 = 0,977; 0,985 e 0,967 para 70, 90 e 110 °C, com valores de k = 0,034; 0,025 e 0,029 min^{-1} respectivamente, sendo estes valores próximos aos citados anteriormente. Os valores das k encontrados para a hidrólise via HCl mostram que $k_{70} > k_{110} > k_{90}$, indicando que a reação foi mais lenta na temperatura de 90 °C e esses resultados mostraram que as velocidades da hidrólise para o ácido, não apresentam um padrão de aumento ou diminuição conforme as temperaturas estudadas. Foi possível ainda relacionar que quanto menor o valor de k e por consequência um processo de hidrólise mais lento, o valor da

concentração de AR aumenta (Tabela 38), onde para o tempo de 90 min, a concentração de AR90 °C > AR110 °C > AR70 °C.

Para o estudo com a hidrólise usando o ácido H_3PO_4 foram encontrados alguns estudos utilizando diferentes matérias primas. Gámez (2005) utilizou o bagaço de cana que foi hidrolisado com o ácido fosfórico com a temperatura de 122 °C e adotou como reação de primeira ordem sugerido pelas literaturas que toda a hidrólise ácida é de primeira ordem. Aguiar (2002) realizou um estudo semelhando usando o bagaço de cana utilizando o ácido sulfúrico para a hidrólise com a temperatura de otimização de 122 °C indicando a reação de primeira ordem, para valor de k de 0,29 min^{-1}. Conforme citados os estudos mostraram que a hidrólise ácida apresenta reação de primeira ordem, ajudando a confirmar que o presente estudo realizado utilizando os tubérculos da *C. esculentus* para a hidrólise com o ácido fosfórico foi de primeira ordem. Os valores de R^2 para as temperaturas de 70, 90 e 110 °C contido na tabela 38 apontaram que esta reação foi de primeira ordem. Os valores de R^2 para as temperaturas de 70, 90 e 110 °C dando a reação de primeira ordem foram 0,931; 0,930 e 0,926 com valores de k = 0,028; 0,021 e 0,022 min^{-1}. Os valores das k encontrados para a hidrólise via H_3PO_4 mostram que $k_{70} > k_{110} > k_{90}$, indicando que a reação foi mais lenta na temperatura de 90 °C este resultado mostra que a velocidade da hidrólise para o ácido, não apresenta um padrão de aumento ou diminuição conforme a temperatura estudada. Também é possível deduzir da mesma forma que ocorreu para a hidrólise com o ácido clorídrico em relação ao valor de k considerando que quanto menor este valor consequentemente mais lenta será o processo de hidrólise dando o valor da concentração maior de AR (Tabela 38) onde para o tempo de 120 min, a concentração de AR90 °C>AR110 °C>AR70 °C.

Para determinar o efeito da temperatura na velocidade da reação, a energia de ativação e o fator de frequência (A) da reação de hidrólise, foi utilizada a equação de Arrhenius (equação 12). A equação de Arrhenius é útil porque expressa a relação quantitativa entre temperatura, energia de ativação e constante de velocidade. De acordo com a teoria envolvida na equação, o valor da constante de velocidade k deve aumentar com a temperatura. Isto significa que um aumento da temperatura deve produzir um aumento da velocidade da reação, o que usualmente, é observado. Em qualquer temperatura deve existir uma distribuição, a distribuição de Maxwell-Boltzmann, de energias cinéticas moleculares numa substância e a temperaturas mais elevadas essa distribuição se desloca no sentido de se ter maior número de moléculas rápidas e menos moléculas lentas (Atkins, 2006).

$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}}$$ **(Equação 12)**

onde, k = constante de velocidade da reação;

A = fator pré-exponencial ou parâmetro de Arrhenius;

E_a = energia de ativação (J mol^{-1});

R = constante dos gases (8,3143x10^{-3} kJ mol^{-1} K^{-1});

T = temperatura de hidrólise (K).

Na figura 63 e 64 são apresentadas as curvas para extração dos parâmetros cinéticos para as temperaturas de 70, 90 e 110°C.

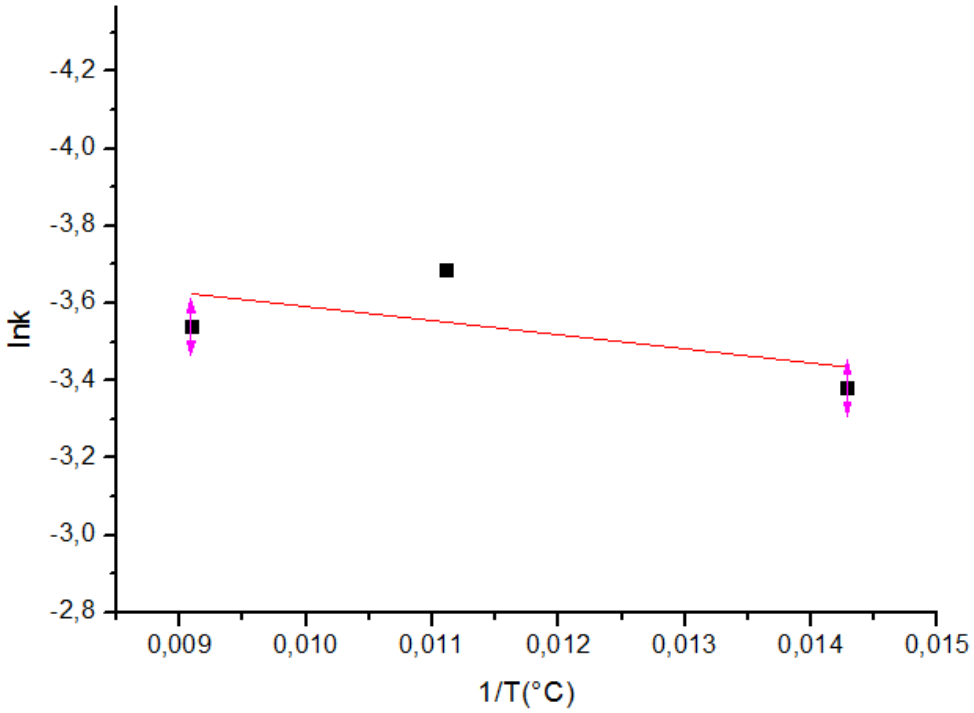

Figura 63. Curva construído com a equação de Arrhenius usando as temperaturas de 70, 90 e 110 °C para a hidrólise com o ácido clorídrico.

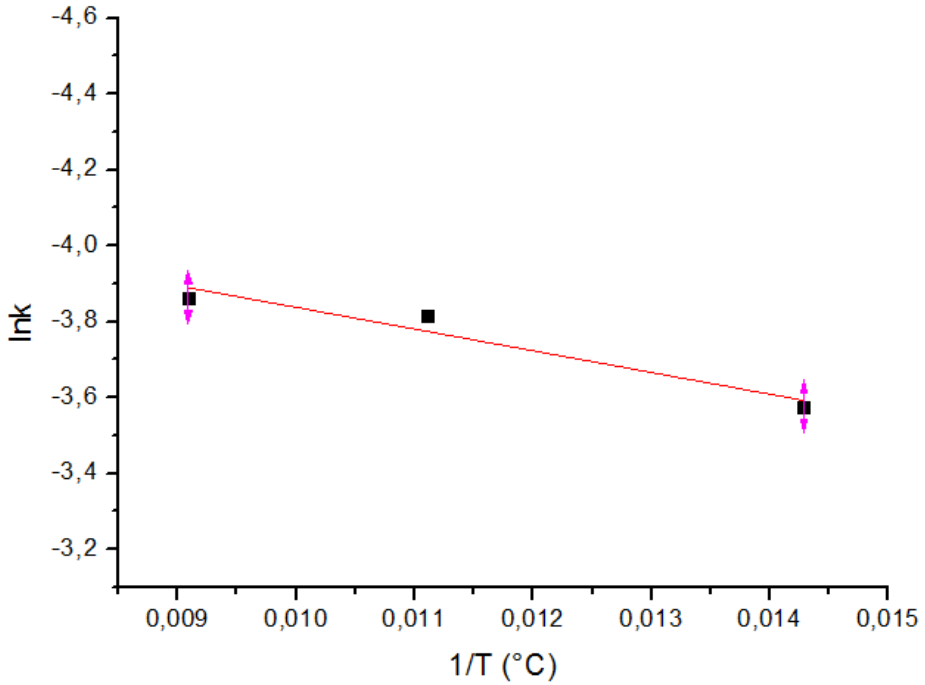

Figura 64. Curva construído com a equação de Arrhenius usando as temperaturas de 70, 90 e 110 °C para a hidrólise como ácido fosfórico.

Os resultados obtidos da energia de ativação e o fator pré-exponencial estão contidos na tabela 39.

Tabela 39. Valores calculados pela equação de Arrhenius com os seus coeficientes de regressão.

Ácido	E_a (J mol^{-1})	A (min^{-1})
HCl	303,54	19,13 x 10^{-3}
H_3PO_4	475,66	7,37 x 10^{-3}

O termo A, conhecido como fator pré-exponencial, está relacionado com a frequência das colisões e os valores obtidos para os ácidos estudados foram de A_{HCl} = 19,13 x 10^{-3} min^{-1} e A_{H3PO4} = 7,37 x 10^{-3} min^{-1}. Para Ea, que representa a "barreira" de energia que deve ser vencida antes que os reagentes se tornem produtos, os valores obtidos foram de 303,54 J mol^{-1} e 475,66 J mol^{-1}. Bustos (2003), realizou um estudo cinético usando como matéria prima o bagaço a cana de açúcar para ser hidrolisado pelo ácido clorídrico. Neste estudo o valor de energia de ativação foi de 102 kj mol^{-1}. No presente trabalho utilizado o ácido clorídrico para produzir AR dos tubérculos da *C. esculentus* o valor indicado na tabela 39 foi de 303,54 j mol^{-1}. Os dois valores de energia de ativação tiveram uma diferença elevada porque existe um comportamento diferente quando se utiliza diferentes ácidos e matérias primas sendo elas de origem celulósica ou amiláceas (GÁMEZ, 2005).

Esses valores e a inclinação da reta (Figuras 54 e 55) mostram que o maior o valor de

Ea para o H_3PO_4, em relação ao HCl, apresenta uma menor velocidade de reação nas temperaturas estudadas, porém os valores relativamente baixos de Ea indicam que a variação da velocidade do processo de hidrólise foi apenas ligeiramente influenciada com a temperatura (LU *et al*, 2007 ; SAEMAN *et al*, 1945).

5.9. Microscopia eletrônica de varredura (Análise do material hidrolisado)

Foi realizado um estudo morfológico da *C. esculentus* usando a análise de Microscopia eletrônica de Varredura – MEV. O estudo se baseou em analisar a seção transversal da espécie *C. esculentus* antes e depois da hidrolise ácida feita pelo ácido fosfórico que mostrou ter como melhores resultados nas suas conformidades.

Na figura 65, observa-se, a imagem da esquerda com uma estrutura característica da planta monocotiledônea com alvéolos de irrigação na região central do rizoma. Nesta região está localizado micro-vasos com dimensões menores que são conhecidos como xilemas.

Na foto da direita demonstra o rompimento das fibras causa pelo ataque catalítico do ácido fosfórico. Pode-se notar que a quebra do amido foi efetiva observado regiões dos rizomas desidratadas e abertura dos alvéolos.

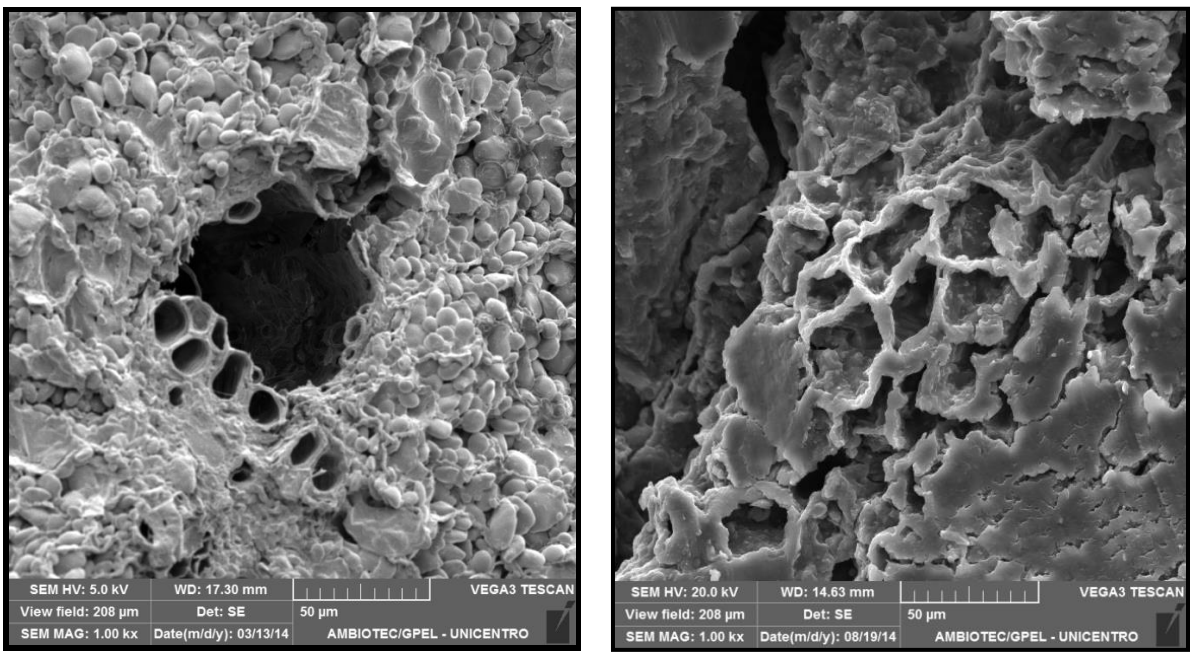

Figura 65. Imagem da microscopia eletrônica de varredura da espécie *Cyperus esculentus* no seu estado nativo e hidrolisado pelo ácido fosfórico.

5.9. Poder Calorífico para o Etanol de *C. esculentus*

A análise do poder calorifico para o etanol de *C. esculentus* é importante para saber se a quantidade de energia, sob forma de calor, que este combustível pode fornecer quando queimado completamente. Foi realizado o poder calorifico superior utilizados uma Bomba calorimétrica, IKA C2000 obtida no laboratório da UTFPR – Medianeira – PR. Foi selecionado os melhores resultados de teor de álcool. Para se ter um parâmetro do poder calorífico do etanol de *C. esculentus* foi utilizado um etanol hidratado combustível fornecido pelo laboratório de combustível localizado na UNICENTRO/CEDETEG - PR como padrão. A tabela 40 mostra o poder calorifico superior dos álcoois obtidos pela hidrólise dos ácidos.

Tabela 40. Poder calorífico superior dos álcoois obtidos pela hidrolise ácida.

Ácido	Ensaio	Teor de álcool °GL	Poder Calorífico (Kcal/Kg)
Etanol (combustível)	-	92,8	6.200
HCl	8	76 ± 4,041	3.085
H_2SO_4	10	66 ± 8,000	2.004
H_3PO_4	3	73 ± 5,033	3.103
HNO_3	3	48 ± 6,028	1.005

A tabela 40 os melhores valores de poder calorifico foram do ácido clorídrico e do ácido fosfórico ficando muito próximos. O ácido fosfórico apresentou o melhor resultado de poder calorifico superior. Se este álcool passar por um processo de redestilação é possível se obter um teor de álcool maior próximo a 92,87 °GL.

5.10. Custo benefício da produção de etanol usando os tubérculos da *C. esculentus* pela rota ácida.

5.10.1. Ácido clorídrico

Para entender a produção do o ácido clorídrico é necessário antes saber como ocorre a formação do cloro. O cloro resulta da eletrolise da solução de cloreto de sódio (sal grosso) em água. Sua aparência inicial é a de um gás amarelo esverdeado, com odor forte e irritante. Para melhor manipulação e transporte, esse gás cloro é posteriormente pressurizado a baixa temperatura para ser liquefeito, transformando-se em um liquido claro de cor âmbar. Assim, é comercializado nessa forma, sendo transportado em carros-tanque e cilindros de 900 kg

(FERNANDES et al, 2015).

A utilização do cloro resulta em inúmeras funções. Na fabricação de resina plástica policloreto de vinila (PVC), solventes clorados, agroquímicos, principalmente defensivos agrícolas, e no branqueamento de polpa de celulose. Por causa do seu alto poder bactericida, é largamente empregado no tratamento de água potável e de piscinas. Também é utilizado com intermediário nas sínteses químicas e nos processos de obtenção de numerosos produtos químicos, tais como: anticoagulantes, poliuretanos, lubrificantes, amaciantes de tecidos, fluidos para freios, fibras de poliéster, insumos farmacêuticos, etc.

O cloro líquido também tem aplicação com matéria-prima no processo de cloreto de hidrogênio (gás), precursor do ácido clorídrico (líquido a 37%), do hipoclorito de sódio e do dicloroetano, o intermediário da rota de fabricação do PVC (FERNANDES, 2015.; ABICLOR, 2015).

O ácido clorídrico resulta da reação de queima do cloro com o hidrogênio, formando o gás cloreto de hidrogênio (HCl) que, depois de absorvido em água, adquire propriedades de um ácido forte devido à sua ionização na água.

Nas suas principais aplicações estão a limpeza e tratamento de metais ferrosos, por decapagem, flotação e processamento de minérios, acidificação de poços de petróleo, regeneração de resinas de troca iônica, construção civil, neutralização de efluentes, fabricação de produtos para a indústria de alimentos e farmacêutica. O ácido clorídrico ocupa 22% na segmentação do consumo da produção nacional do cloro como demonstrado na figura 66. (ABICLOR, 2015).

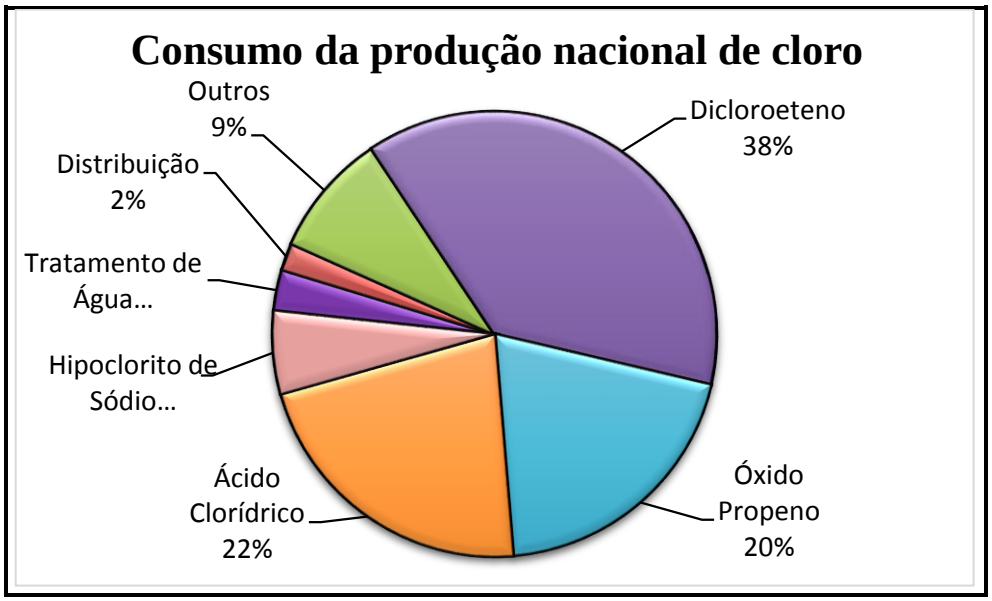

Figura 66. Segmentação do consumo da produção nacional de cloro (ABICLOR, 2015).

O mercado brasileiro do cloro é suprido, principalmente, por três grandes produtores que atingem 84% da oferta total: Braskem, Dow Brasil e Carbocloro.

A Braskem é líder no mercado nacional na produção de cloro e soda, com participação de 36,3% e 36,1%, respectivamente; no ano de 2007. A Braskem produz 26 mil toneladas anuais aproximadamente de ácido clorídrico em uma planta situada no estado de alagoas também no estado da Bahia na cidade de Camaçari porém nesse caso apenas para consumo próprio.

5.10.2. Ácido fosfórico

O fósforo é o grande responsável pelos processos vitais das plantas, pelo armazenamento e utilização de energia, promove o crescimento das raízes e a melhora da qualidade dos grãos, além de acelerar o amadurecimento dos frutos. Junto com o nitrogênio e o potássio o fósforo é utilizado em grande parte como fertilizante do solo.

O elemento fósforo é encontrado na natureza como fosfato de rocha nas jazidas que ocorrem por todo o mundo. Essas jazidas são sedimentares, geralmente derivadas da vida animal, ou ígneas (metamórficas), decorrentes da atividade eruptiva dos vulcões. As maiores reservas mundiais estão em países como Marrocos (60%), China (15%), Estados Unidos (4%), África do Sul (4%) e Jordânia (2%), que detêm 85% das 56 milhões de toneladas das reservas da rocha. Os três maiores produtores mundiais são os Estados Unidos, a Rússia e o Marrocos. O Brasil é o sétimo produtor mundial de fosfato sendo cerca de quase 95% da produção de fosfatados e fosfatos são de originados por rochas ígneas. As maiores jazidas nos Estados de Minas Gerais (73,8%), Goiás (8,3%) e São Paulo (7,3%), junto às regiões próximas das idades de Catalão (GO), Tapira (MG), Araxá (MG) e Jacupiranga (SP) (DIAS, 2006.; SEAE, 2010).

Rocha fosfática e enxofre são as matérias-primas básicas para a produção da maior parte dos fertilizantes fosfatados solúveis comercializados no Brasil e no mundo. A Figura 67 demostra de modo simplificado a rota de produção dos principais fertilizantes fosfatados comercializados no país.

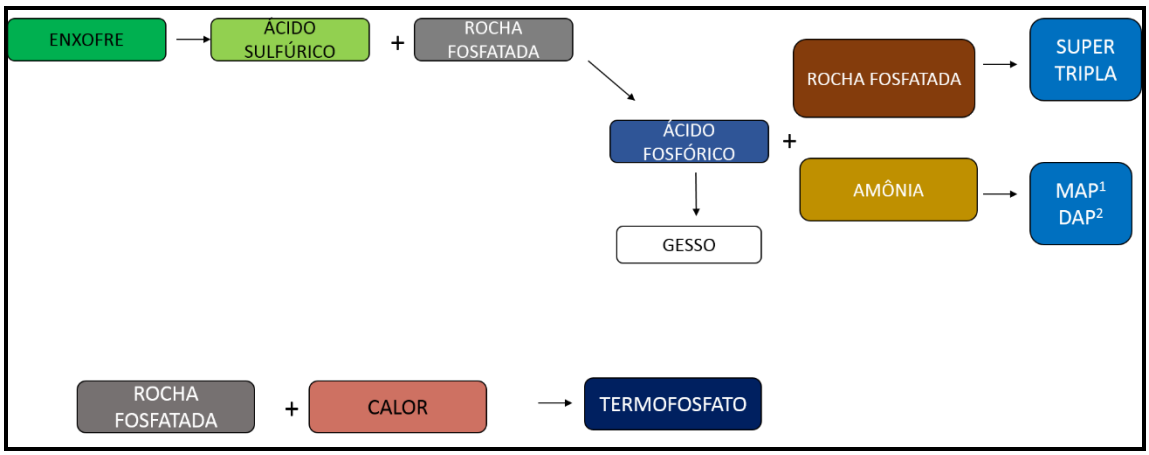

Figura 67. Rota de Produção dos Principais Fertilizantes Fosfatados Produzidos no Brasil (DIAS, 2006).

[1]fosfato monoamônio
[2]fosfato diamônio

Dentro deste processo de produção do fosforo está a produção de ácido fosfórico. Nesta etapa para a formação do ácido fosfórico advém de dois processos distintos. No primeiro processo, obtém-se o fosforo elementar através da redução térmica do fosfato e cálcio em forno elétrico, o qual é posteriormente oxidado e absorvido em água, resultando o ácido fosfórico conhecido com processo por via seca (FERNANDES *et al*, 2009).

O segundo processo, por via úmida, é baseado na reação de ácido sulfúrico com o concentrado fosfático. O processo de via seca e via úmida é escolhido por cada empresa analisando o que passa a ser mais favorável em determinada situação. Estes dois processos não vão ser explicados detalhadamente pois este capitulo se baseia em levantamento do custo benefício entre os dois ácidos.

As explorações de rocha fosfática são realizadas pela Bunge, pela Fosfertil e pela Copebrás.

No segmento de produtos intermediários encontra-se novamente um alto grau de concentração, refletindo o acesso restrito às matérias-primas. Fosfertil, Bunge e Copebrás também lideram esse segmento. No segmento de fertilizantes básicos, tem-se novamente, Fosfertil e Bunge como líderes.

A Bunge Fertilizantes, juntamente com a Bunge Alimentos, forma a Bunge Brasil S. A. *Holding* da Bunge Ltd. Norte-americana. É a maior empresa do setor de fertilizantes atuando no Brasil, com receita líquida operacional de duas vezes maior do que a receita do segundo grupo brasileiro, Fosfertil/Ultrafertil. Já o grupo Mosaic foi criado nos EUA em outubro de 2004 pela fusão de outras empresas líderes mundiais na indústria de fertilizantes – a IMC global

e a Cargill Crop Nutrition – e é líder global na produção de fertilizantes potássicos e fosfatados. A tabela 41 demostra os principais fabricantes no Brasil.

Tabela 41. Principais Fabricantes de Fertilizantes no Brasil (ABIQUIM, 2004).

	Empresa	Receita líquida operacional em 2004 (R$ Milhões)	SEDE
1	Bunge fertilizantes	5.829,0	SP
2	Fosfertil/Ultrafertil	2.245,7	SP
3	Mosaic Fertilizantes	1689,0	SP
4	Yara Brasil	1549,0	RS
5	Heringer	1571,5	ES
6	Copebras	769,4	SP
7	Fertipar	621,2	PR
8	Fertibras	537,1	SP
9	Galvani	433,3	SP
10	Iharabras	336,6	SP

O grupo Bunge e a Mosaic cresceram no Brasil por meio da aquisição de outras empresas nacionais do setor e são acionistas da *holding* Fertifos Administração e Participação S.A., da qual se tornaram as maiores controladoras do grupo.

A Bunge com sede em São Paulo produz 180.000 tonelada de ácido fosfórico anualmente. A história da Bunge Fertilizantes no brasil começou em 1938, quando surgiu a primeira empresa, a Serrana. Em 1997, a Bunge comprou a lap e, em 1998, encorpou a unidade de negócios de fertilizantes de Elekeiroz, além de adquirir parte do capital da Takenaka, detentora da marca Ouro Verde. Em 31 de agosto de 2000, nasceu a Bunge Fertilizantes, formada pela incorporação de Fertilizantes Serrana à Manah, cujo controle foi adquirido em abril do mesmo ano pela Bunge. Hoje, a Bunge Fertilizantes, com suas marcas lap, Manah, Ouro Verde e Serrana, é a maior empresa de fertilizantes da América do Sul e líder no segmento de nutrição animal (FERANDES, 2009).

A Fosfertil/Ultrafértil é a segunda maior empresa produtora de ácido fosfórico obtendo uma quantidade de 128.000 tonelada por ano.

A Fosfertil foi criada, como empresa estatal, no ano de 1977, com o intuito de explorar jazidas de rocha fosfática em Patos de Minas (MG). No ano de 1980, incorpora a Valep, detentora de mina de fosfato em Tapira (MG), e a Valefertil, detentora de um complexo químico de fertilizantes em Uberaba (MG).

5.10.3. Revenda do ácido clorídrico e fosfórico no mercado.

Para fazer um levantamento econômico foi avaliado o preço de revenda do ácido clorídrico e o ácido fosfórico. Analisado três empresas revendedoras de ácido clorídrico e ácido fosfórico foi possível ter a média de preço. Na tabela 42 está demonstrado os valores dos preços de cada ácido.

Tabela 42. Valores da média dos ácidos revendidos nacionalmente.

Ácido	Média de Preço (1 L)
Ácido clorídrico (HCl)	R$ 31,50
Ácido fosfórico (H_3PO_4)	R$ 25,00

Com estes valores médios é possível simular uma quantidade aproximada para ser utilizado em uma indústria.

Primeiramente foi levantando o custo de produção visando uma análise econômica.

5.10.4. Em relação ao custo de produção

A análise econômica foi realizada visando à obtenção do custo de um ano de cultivo e produção do etanol de tiririca, determinou-se então os custos necessários para emprego das variáveis no processo da rota ácida, as tabelas apresentam os cálculos efetuados. A tabela 43 mostra um levantamento econômico financeiro da produção da farinha de tiririca realizado em 4 trimestres.

Tabela 43. Levantamento econômico-financeiro de receitas e saídas para o cultivo de um ano da farinha de *C.esculentus.*

Saídas farinha da tiririca	Valor	Unidades	1° Trimestre	2° Trimestre	3° Trimestre	4° Trimestre
I – CUSTOS						
Preparo do solo	1.500,00	R$/há	7.500,00	5.000,00	5.000,00	5.000,00
Valor do Arrendamento	1.188,00	R$/há	1485,00	1485,00	1485,00	1485,80
Custo de Transporte	60,00	R$/há	300,00	300,00	300,00	300,00
Demanda de Fertilizante	200,00	R$/há	1.000,00	1.000,00	1.000,00	1.000,00
Demanda de Agrotóxicos	-	R$/há	-	-	-	-
Sistema de irrigação/energia	-	R$/há	8.000,00	100,00	100,00	100,00
Demanda de Mão de Obra	864,00	R$/há	7.408,80	7.408,80	7.408,80	7.408,80
Custo da Semente	0	-	-	-	-	-
Moagem	26,58	R$/há	132,90	132,90	132,90	132,90
SUB-TOTAL I			**25.826,70**	**15.426,70**	**15.426,70**	**15.426,70**
II- RECEITAS						
Receitas farinha tiririca	Valor	Unidade	1° Trimestre	2° Trimestre	3° Trimestre	4° Trimestre
Venda da farinha valor bruto	0,60	R$/Kg	36.000,00	36.000,00	36.000,00	36.000,00
Venda de resíduos	0,10	R$/t	1.500,00	1.500,00	1.500,00	1.500,00
SUB-TOTAL II			**37.500,00**	**37.500,00**	**37.500,00**	**37.500,00**
SALDOS						
SALDOS (II – I)			**11.673,30**	**22.073,30**	**22.073,30**	**22.073,30**
SALDO ACUMULADO			**11.673,30**	**33.746,60**	**55.819,90**	**77.893,20**
(*) Saldo positivo (crédito) é demonstrado em cor azul e os negativos (débito/ custos) envermelho.						

Verifica-se pela tabela 43 que a produção dos tubérculos da *C. esculentus* é viável e apresenta lucro ao produtor e fabricante, se não se levar em conta o retorno do capital aplicado a produção e fabricação dos mesmos. Também se observa na tabela 42 o rendimento no plantio, na farinha e na venda dos subprodutos, evidenciando um resultado positivo. O produtor de tiririca poderá desenvolver atividades em vários elos da cadeia produtiva, tais como o plantio e a colheita (elo do cultivo), a moagem dos tubérculos (elo do processamento) e a venda da farinha (elo da comercialização), desta maneira lucro deste produtor será satisfatório.

Na tabela 44 e 45 está demostrado os levantamentos econômico-financeiro da rota ácida utilizado o ácido clorídrico e o ácido fosfórico.

Tabela 44. Levantamento econômico-financeiro de receitas e saídas para a produção de um ano do etanol de tiririca via rota ácida utilizando como catalisador o ácido clorídrico.

Produção via rota ácida de Bioetanol	Unidade R$/Kg	Unidade R$/t	1° Trimestre	2° Trimestre	3° Trimestre	4° Trimestre
I – CUSTOS						
Depreciação (imóvel/usina)	0,50	500,00	500,00	500,00	500,00	500,00
Farinha	0,115	115,00	11.250,00	11.250,00	11.250,00	11.250,00
Controle de Qualidade da farinha	0,20	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00
Hidrólise ácida	31,50	31.500,00	31.500,00	31.500,00	31.500,00	31.500,00
Base para neutralização	20,00	20.000,00	20.000,00	20.000,00	20.000,00	20.000,00
Fermentação	34,35	34.350,00	34.350,00	34.350,00	34.350,00	34.350,00
Destilação	0,06	60,00	4.500,00	4.500,00	4.500,00	4.500,00
Controle de Qualidade do Bioetanol	0,01	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Mão de Obra	0,58	580,00	580,00	580,00	580,00	580,00
SUB-TOTAL - I	**86,735**	**86.735,00**	**82.890,00**	**82.890,00**	**82.890,00**	**82.890,00**
II - RECEITAS						
Vendas do Bioetanol (*R$/L*)	1,28	426,24	31.968,00	31.968,00	31.968,00	31.968,00
Venda do resíduo	0,40	400,00	30.000,00	30.000,00	30.000,00	30.000,00
SUB-TOTAL – II	**1,68**	**826,24**	**61.968,00**	**61.968,00**	**61.968,00**	**61.968,00**
SALDOS						
SALDOS (II – I)			**20.922,00**	**20.922,00**	**20.922,00**	**20.922,00**
SALDO ACUMULADO			**20.922,00**	**41.844,00**	**62.766,00**	**83.688,00**
(*) Saldo positivo (crédito) é demonstrado em cor azul e os negativos (débito/ custos) em vermelho; (**) A cada 3 trimestre deve ser inserido novo fermento no sistema, e o custo voltara a ser elevado.						

Tabela 45. Levantamento econômico-financeiro de receitas e saídas para a produção de um ano do etanol de tiririca via rota ácida utilizando como catalisador o ácido fosfórico.

Produção via rota ácida de Bioetanol	Unidade R$/Kg	Unidade R$/t	1° Trimestre	2° Trimestre	3° Trimestre	4° Trimestre
I - CUSTOS						
Depreciação (imóvel/usina)	0,50	500,00	500,00	500,00	500,00	500,00
Farinha	0,115	115,00	11.250,00	11.250,00	11.250,00	11.250,00
Controle de Qualidade da farinha	0,20	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00
Hidrólise ácida (H_3PO_4)	25,00	2.500,00	2.500,00	2.500,00	2.500,00	2.500,00
Base para neutralização (NaOH)	20,00	20.000,00	20.000,00	20.000,00	20.000,00	20.000,00
Fermentação	34,35	34.350,00	34.350,00	34.350,00	34.350,00	34.350,00
Destilação	0,06	60,00	4.500,00	4.500,00	4.500,00	4.500,00
Controle de Qualidade do Etanol	0,01	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Mão de Obra	0,58	580,00	580,00	580,00	580,00	580,00
SUB-TOTAL - I	**80,815**	**80.815,00**	**73.890,00**	**73.890,00**	**73.890,00**	**73.890,00**
II - RECEITAS						
Vendas do etanol (*R$/L*)	1,28	426,24	31.968,00	31.968,00	31.968,00	31.968,00
Venda do resíduo	0,40	400,00	30.000,00	30.000,00	30.000,00	30.000,00
SUB-TOTAL – II	**1,68**	**826,24**	**61.968,00**	**61.968,00**	**61.968,00**	**61.968,00**
SALDOS						
SALDOS (II – I)			**11.922,00**	**11.922,00**	**11.922,00**	**11.922,00**
SALDO ACUMULADO			**11.922,00**	**23.844,00**	**35.766,00**	**47.688,00**
(*) Saldo positivo (crédito) é demonstrado em cor azul e os negativos (débito/ custos) em vermelho; (**) A cada 3 trimestre deve ser inserido novo fermento no sistema, e o custo voltara a ser elevado.						

Tabela 46. Levantamento econômico-financeiro de receitas e saídas para a produção de um ano do etanol de tiririca via rota enzimática.

Produção via rota enzimática de etanol	Unidade R$/Kg	Unidade R$/t	1° Trimestre	2° Trimestre	3° Trimestre	4° Trimestre
I - CUSTOS						
Depreciação (imóvel/usina)	0,50	500,00	500,00	500,00	500,00	500,00
Farinha	0,115	115,00	11.250,00	11.250,00	11.250,00	11.250,00
Controle de Qualidade da farinha	0,20	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00
Hidrólise enzimática (tampão + tempo + enzima + levedura)	62,11	62.110,00	4.658.250,00	1.863.300,00	1.863.300,00	**4.658.250,00
Centrifugação	0,03	30,00	2.250,00	2.250,00	2.250,00	2.250,00
Adição de $N_{2(g)}$	0,07	70,00	5.250,00	5.250,00	5.250,00	5.250,00
Fermentação	34,35	34.350,00	34.350,00	34.350,00	34.350,00	34.350,00
Destilação	0,06	60,00	4.500,00	4.500,00	4.500,00	4.500,00
Controle de Qualidade do Etanol	0,01	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Mão de Obra	0,58	580,00	580,00	580,00	580,00	580,00
SUB-TOTAL - I	**98,025**	**98.025,00**	**4.717.140,00**	**1.922.190,00**	**1.922.190,00**	**4.717.140,00**
II - RECEITAS						
Vendas do etanol (*R$/L*)	1,28	426,24	31.968,00	31.968,00	31.968,00	31.968,00
Venda do resíduo	0,40	133,20	9.990,00	9.990,00	9.990,00	9.990,00
SUB-TOTAL – II	**1,68**	**826,24**	**61.968,00**	**61.968,00**	**61.968,00**	**61.968,00**
SALDOS						
SALDOS (II – I)			**4.717.140,00**	**1.922.190,00**	**1.922.190,00**	**4.717.140,00**
SALDO ACUMULADO			**4.717.140,00**	**6.561.172,00**	**8.483.362,00**	**13.200.502,00**
(*) Saldo positivo (crédito) é demonstrado em cor azul e os negativos (débito/ custos) em vermelho; (**) A cada 3 trimestre deve ser inserido novos microorganismos no sistema, e o custo voltara a ser elevado.						

Com os valores finais da tabela 44 e 45 podemos notar que a rota ácida utilizando o ácido fosfórico é mais viável economicamente pelo fato do catalisador ácido ser mais barato que o ácido clorídrico. Pode-se dizer que a aplicação industrial na produção de etanol usando a planta *C. esculentus* deve ser procedido com a catalise do ácido fosfórico. A hidrólise com o ácido fosfórico mostro na maioria dos testes resultados superiores em relação a hidrólise de outros ácidos. Mesmo o teor de álcool possuir uma diferença mínima que o teor de álcool hidrolisado pelo ácido clorídrico a hidrolise com o ácido fosfórico seguindo esta metodologia promoveu ótimos resultados para se obter um etanol de qualidade. Deve-se ressaltar que para conseguir concretizar uma atividade produtiva é necessário que ocorra incentivo do Governo em subsidiar e minimizar os custos.

Nota-se pela tabela 46 que a produção de etanol via rota enzimática da tiririca é inviável economicamente, ressalta-se que haveria a necessidade do Governo Brasileiro inicialmente subsidiar a sua produção, como o intuito de que o aumento da demanda dos microorganismos necessários na hidrólise enzimática diminua os seus custos de produção e revenda, a exemplo do que tem acontecido na atualidade com produção

de etanol nos Estados Unidos, com isto haverá minimização dos custos e somente a partir deste processo político pode-se tornar viável a produção deste etanol via rota enzimática (PEREIRA, 2014).

6. CONCLUSÕES

O estudo das variáveis do processo de produção de etanol utilizando os tubérculos da planta *C. esculentus* pela rota ácida indicou que é possível obter álcool com um °GL significativo.

(1) O melhor ácido utilizado neste estudo foi o ácido fosfórico com uma concentração de 6 mol.L^{-1} obtendo um teor de álcool de 73°GL. A quantidade mínima necessária em massa para se produzir etanol através dos tubérculos da planta *Cyperus esculentus* é 70 g. O tempo de fermentação utilizado pela hidrólise do ácido fosfórico foi de 24 horas em uma estufa com uma temperatura de 36 °C. Os outros ácidos hidrolisados apresentaram resultados inferiores em relação ao ácido fosfórico exceto o ácido clorídrico que se destacou em ter uma quantidade de AR maior e um teor de álcool de 76 °GL. Porém a concentração de ácido é maior sendo utilizado 10 mol.L^{-1} e o custo benefício deste ácido também é elevado em relação ao ácido fosfórico.

(2) As melhores condições utilizadas na catalise com o ácido fosfórico foram indicadas pelo o ensaio 2,3 e 4 onde os três tiveram como variáveis a temperatura de 90° C e tempo de 120 minutos tendo como uma quantidade de teor de álcool de 73 °GL. O ácido clorídrico teve a segunda melhor resposta entre os ácidos com os ensaios 7,8 e 11 sendo que os três tiveram como variáveis a temperatura de 90 °C e tempo de 90 minutos como uma quantidade de teor de álcool de 76 °GL.

(3) O etanol gerado pela hidrólise com o ácido fosfórico possuiu as melhores característica nas análises de infravermelho e poder, mesmo tendo um valor inferior mínimo de °GL em relação ao etanol produzido pela hidrolise do ácido clorídrico.

(4) O estudo cinético mostrou que a hidrólise do ácido clorídrico e do ácido fosfórico indicaram que a reação é de primeira ordem. Os valores de energia de ativação e ao fator pré-exponecial teve uma diferença elevada mostrando um comportamento individuas de cada hidrólise.

(5) O custo benefício aplicado na indústria utilizando a hidrólise do ácido fosfórico apresenta melhor resultado econômico em relação a hidrólise com ó ácido clorídrico e a hidrólise enzimática.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, E. C. **Amido modificado de Taro (*Colocasia esculenta L. Schott*): Propriedades funcionais**. 2012. 137 p. Dissertação (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (Brasil) – ANEEL. **Atlas de energia elétrica do Brasil/Agência Nacional de Energia Elétrica**. Brasilia,2002, p. 153.

AGU R. C.; AMADIFE A; UDE C. M.; ONYIA A.; OGU E. O.; OKAFOR M.; EZEJIOFOR E. Combined heat tretment and acid hydrolysis of cassava grate waste (CGW) biomass for etanol production. **Pergamon Waste Management,** Awka v.17, n.1 p.91-96, 1997.

AGUIAR.; RAMÍREZ J.A.; GARROTE G.; VÁZQUEZ M. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of food engineering**, v. 55, n. 1, p. 309-318, mar. 2002.

ALCARDE V. E. **Avaliação de parâmetro que afetam a floculação de leveduras e bactérias isoladas de processos industriais de fermentação alcoólica.** 2001, p. 91 Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (Brasil) 3° edição – ANEEL. **Atlas de energia elétrica do Brasil/ Agência Nacional de Energia Elétrica**. Brasília, 2008, p. 236.
AMALFI S. L. **Energia Solar**. 2005. p. 54 Tese (Especialista em Fontes alternativas de energia) – Universidade Federal de Lavras.

AMARAL, DANILOA. História da Mecânica – **O motor A VAPOR**. Ufpb, 2010. Disponível em: <http://www.demec.ufmg.br/port/d_online/diario /Ema078/historia%20do%20motor%20a%20vapor.pdf>. Acesso em: 14 dez. 2015.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Normas**. 2012.

AQUARONEE. **Alimentos e bebidas produzidas por fermentação**. 4. Ed. São Paulo: Fundação Edgar Blucher Ltda, 2001. 35p.

ARAFAT S. M. Chufa tubers *(Cyperus esculnetus L.)*: As a New Source of food. **World applied sciences journal**, Giza, v. 2, p. 151-156, jul. 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA – ABIQUIM. **Anuário da indústria química Brasileira.** São Paulo, 2008.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. **Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos.** 2ª Ed. rev - Brasília, Brasília, 2008.

ASSOCIAÇÃO DOS ANALISTAS E PROFFISSIONAIS DE INVESTIMENTO DO MERCADO DE CAPITAIS – APIMEC. **Tereos internacional: Reunião publica com investidores e analistas.** São Paulo, 2014 p. 54.

AGÊNCIA MUNICIPAL DE ENERGIA DE ALMADA – AGENEAL. Energia não renováveis. Disponível em: < http://www.ageneal.pt/content01.asp?BTreeID=00/01&treeID=00/01&newsID=7>. Acesso em: 20 nov. 2015.

ATKINS, P.W.; PAULA, J. Physical chemistry. In: ATKINS, P. W.; PAULA, J. **The temperature dependence of reaction rates**. 4. Ed. W. H. Freeman and company, 2006, p. 1085.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECÔNOMICO E SOCIAL – BNES. **Efeito estufa e a convenção sobre mudança do clima**. Brasilia, 1999, p. 40.

BANCO NACIONAL DO DESENVOLVIMENTO – BNDES. **Etanol, alcoolquímica e biorrefinarias.** Rio de janeiro, 2007, p. 11. (Documento n. 25).

BANCO NACIONAL DO DESENVOLVIMENTO – BNDES. **Formação do mercado de biodiesel no brasil.** Rio de janeiro, 2007 p. 39-64 (Documento n. 25).

BARRETO W. J.; BERNADINO N. D.; AFONSO R. Biodegradação de uma mistura de corantes têxteis usando o fungo *Ganoderma sp*: Um estudo cinético. **Química nova**, Londrina, v. 34, n. 4, p. 568-572, fev. 2011.

BAMINASJ. T.; MAINA H. M.; TAHIR S.; KUBMARAWAD.;TSWARE K. A preliminary into the biofuel characteristics of tigernut (*Cyperus esculentus*) oil. **Bioresouce Technology,** Yola, v. 79, p. 87-89, 2001.

BEMILLER, J. N.; WHISTLER R. Starch: Chemistry and technology. In: WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E.F. **Acid hydrolysis and Other Lytic Reactions of Starch.** 1. Academic Press, London, New York, p. 153-182, 1984.

BERBEL, L. O. **Estabilidade oxidativa do biodiesel metílico do óleo de girassol do tipo convencional e alto oleico**. 2014. p. 82 Tese (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste.

BESSANT, J.; TIDD J. Em inovação e empreendedorismo. In: BESSANT, J.; TIDD, J. O **imperativo da inovação**. Fundação Bookman, 2009. p. 55-56

BETANCUR G. J. V. **Otimização do pré-tratamento ácido de bagaço de cana-de-açúcar e avaliação da fermentabilidade do hidrolisado hemicelulósico para a produção de etanol de segunda geração.** 2010, p. 174 Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY. London, p. 44 (Documento n. 64).

BRAGA, R. P. Energia solar fotovoltaica: fundamentos e aplicações. 2008. p. 67 Tese (Graduação em Engenharia Elétrica). – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BRAND M. A. **Energia de biomassa florestal**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010. 131p.

BROWN L. Eco-Economia. In: BROWN L. (ed**.) A economia e a Terra**. Salvador: Fundação UMA, 2003. p. 437.

BULÉON A.; COLONNA P.; PLANCHOT V.; BALL S. Starch granules: structure and

biosynthesis. **International journal of biological macromolecules**. França, v. 23, p. 85-112, ago. 1998.

BUSTOS G.; RAMÍREZ J. A.; GARROTE G.; VÁGUEZ M. Modeling of the hydrolysis of sugar cane bagasse with hydrochloric acid. **Applied biochemistry and biotechnology**, México, v. 104, n.1, p. 51-68, 2002.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGIOS – CGEE. **Bioetanol combustível: Uma oportunidade para o Brasil**. Brasília, 2009. p. 325.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGIOS – CGEE. **Bioetanol combustível: Uma oportunidade para o Brasil**. Brasília, 2009. p. 44.

CENTRO DE REFERÊNCIA PARA ENERGIA SOLAR E EÓLICA – CRESESB. **Energia eólica princípios e tecnologias**. Belo Horizonte, 2008, p. 51.

CENTRO DE REFERÊNCIA PARA ENERGIA SOLAR E EÓLICA – CRESESB. **Energia solar princípios e aplicações.** Belo Horizonte, 2011, p. 28.

CEREDA, M.P.; VILPOUX, O. F.; DEMIATE, I. M. Amidos modificados. In: CEREDE, M. P.; VILPOUX, O. F. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas Latino Americanas.** São Paulo: Fundação Cargill, 2003. p. 246-332.

CHENG L.; MOGHRABY J.; PIPER P. W. Weak organic acid treatment causes a trehalose accumulation in low-pH cultures of *Saccharomyces cerevisiae*, not displayed by the more preservative-resistant *Zygosaccharomyces bailii*. **FMES Microbiology letters**, London, v. 170, p. 89-95, out. 1999.

CHOI, C.H.; MATHEWS. A. Two-step acid hydrolysis process kinetics in the saccharification of low-grade biomass:1. Experimental studies on the formation and degradation of sugars. **Bioresouce Technology,** Britain, v.58, n.6, p.101-106, 1996.

CINELLI B. A. **Produção de etanol a partir da fermentação simultânea à hidrólise do amido granular de resíduo agroindustrial**. 2012, p. 183 Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

CODINA-TORRELLA, GUAMIS B, ANTONIO T. J. Characterization and comparison of tiger nuts (*Cyperus esculentus L.)* from differente geographical origin: Physico-chemical characteristics and protein fractionation. **Industrial crops and products**, Barcelona v. 65, p. 406-414, nov. 2014.

COLLARES R. M. **Otimização do processo de hidrólise da mandioca "in natura", com o uso de enzimas amilolíticas e pectinolítica**. 2011, p. 80 Tese (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Santa Maria.

COMISSÃO DE MINAS E ENERGIA - CME. **Etanol situação atual, desafios e perspectivas**. Brasília, 2008 p. 37. (Documento n. 369).

COMPANHIA DE GÁS DA BAHIA – BAHIAGÁS. **O que é gás natural?.** Disponível em:< http://www.bahiagas.com.br/gas-natural/o-que-e-gas-natural/>. Acesso em: 8 nov. 2015.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Acompanhamento da safra Brasileira: Cana-de-açúcar.** Brasília, 2015, p. 30. (Documento n. 2).

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDUSTRIA – CNI. **Gás natural: Uma alternativa para uma indústria mais competitiva.** Brasília, 2014, p. 71 (Documento v. 16).

COOPERATIVA DE PRODUÇÃO, RECUPERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO, RECICLAGEM E COMERCIALIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS ELETROELETRÔNICOS – COOPERMITI. **Sustentabilidade no novo mundo.** Disponível em:<http://www.coopermiti.com.br/coopermiti_admin/pdfs/fa7011ea3f96e7415f393a4474eaf485.pdf >. Acesso em: 9 set. 2015.

COSTA J.; APPLEBY P. Effects of ammonium sulphate on leaf growth inhition by glyphosate in *Cyperus esculentus L.*. **Crop protection**, Corvallis, v.5, p. 314-318, nov. 1985.
COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Acompanhamento da safra Brasileira: Cana-de-açúcar**. Brasília, 2008, p. 15.

COUTINHO A. P.; CABELLO C. Características estruturais e físico-químicas de maltodextrinas de mandioca e batata-doce. **Energia na agricultura**, v. 23, p. 16-32 mar. 2008.

CRUZ R. O. M**. Destilação de álcool**. 1. Ed. Brasília: Brupo NT, 2014. 95p. (Informativo técnico, 1).

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM. **Sumário Mineral**. Brasília, 2014, p. 141.

DEUTSCHE WELLE AT A GLANCE – DW. **Solar power on the rise**. Disponível em:< http://www.dw.com/en/solar-power-on-the-rise/a-18512956>. Acesso em: 22 nov. 2015.

DIAS V. P.; FERNANDES E. **Fertilizantes: Uma visão global sintética.** 1. Ed. Rio de Janeiro: BNDES setorial, 2006, 97-138p. (Boletim Técnico, 24).

DIENSTMANN G. **Energia solar uma comparação de tecnologias**. 2009. p. 92 Tese (Graduação em Engenharia Elétrica). – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

DOORZOEK HET GEHEUGEN VAN NEDERLAND**. Kennis als Kunst: Notanische onderwijsplaten 1870 – 1960**. Disponível em:< http://www.geheugenvannederland.nl/?/nl/collecties/kennis_als_kunst:_botanische_onderwijsplaten_1870_-_1960>. Acesso em: 10 jul. 2015.

DUARTE F. T. B. **A fermentação alcoólica como estratégia no ensino de transformação química no nível nédio em uma perspectiva interdisciplinar**. 2000, p. 192 Tese (Mestrado profissional em ensino de ciência) – Universidade de Brasília.

DUTRA R. M**. Viabilidade Técnico-Econômica da energia Eólica Face ao Novo Marca Regulatório do Setor Elétrico Brasileiro**. 2001. 309 p. Tese (Mestre em Ciência em Planejamento energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

DYER A. R. **The ecology of chufa (*Cyperus esculentus sativus*)**. 1. Ed. Carolina: University

of south Carolina Aiken, 2009. 27p.
EDINAMARQUÍMICA. **Separação dos componentes da mistura homogêneas.** Disponível em:< http://edinamarquimica.blogspot.com.br/p/modulo-02-aula-4.html>. Acesso em: 5 out. 2015.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGETICA –EPE. Caderno de energia EPE: **Perspectivas para o etanol no Brasil**. Rio de janeiro, 2008 p. 62.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA –EPE. **Caderno de Energia EPE: Perspectivas para o etanol no Brasil**. Brasília, 2008. p. 25.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA –EPE. **Caderno de Energia EPE: Perspectivas para o etanol no Brasil**. Brasília, 2008. p. 29.

ENERGIA SOLAR FOTOVOLTAICA –NEOSOLAR. **Energias renováveis ou energias alternativas**. Disponível em:< http://www.neosolar.com.br/aprenda/saiba-mais/energias-renovaveis-ou-energias-alternativas>. Acesso em: 17 out. 2015.

ESTRACANHOLLI E. S. **Quantificação óptica de carboidratos e etanol em mosto cervejeiro.** 2012. 142 p. Tese (Doutorado em ciência) – Universidade de São Paulo.

ESTRUCH F. Stress-controlled transcription factor, stress-induced genes and stress tolerance in budding yeast. **FEMS Microbiology Reviews**. Valência, V. 24, p. 469-486, out. 2000.

FAN, L, T,; GUARPURAY.M.; LEE, Y.H. **Cellulose hydrolysis**. Berlim Springer – Verlag, 1987, 198 p.

FARIAS, L. M.; SELLITTO, M. A. Uso da energia ao longo da história: evolução e perspectivas futuras. **Novo Hamburgo**, Rio Grande do Sul, v. 12, p. 01 – 106, jun. 2011.

FERNANDES E.; GLÓRIA A. M. S. da.; GUIMARÃES B. A. de. **O setor de soda-cloro no Brasil e no mundo.** 1. Ed. Rio de Janeiro, BNDES setorial, 2009. 279-320p. (Boletim Técnico, 29).

FERNANDES E.; GUIMARÃES B. A. de.; MATHEUS R. R. **Principais empresas e grupos brasileiros do setor de fertilizantes**. 1 Ed. Rio de Janeiro, BNDES setorial, 2009. 203-228p. (Boletim Técnico, 29).

FONSECA, R. S. Iluminação elétrica. In: FONSECA, R. S. **Iluminação artificial**. 1. Ed. Editora Mcgraw-hill, 1977. p. 136.

FONTANA . D.; MITCHELLD. A.; MOLINA O. E.; GAITAN A.; BONFIM T. M. B.; ADELMANN J.; GRZYBOWSKI A.; PASSOS M. Starch depolymerization with diluted phosphoric acid and application of the hydrolysate in astaxanthin fermentation. **Food technology and biotechnology**, v. 46, n. 3, p. 305 – 310, jul. 2008.

FONTANA J. D.; PASSOS M.; BARON M.; MENDES S. V.; RAMOS L. P. Cassava starch maltodextrinization/monomerizition through thermopressurized aqueous phosphoric acid hydrolysis. **Applied Biochemistry and biotechnology**, Curitiba, v. 1, p. 91-93, jan. 2001.

FRANCO C. M. L.; DAIUTO E. R.; DEMIATE I. M.; CARVALHO L. J. C. B.; LEONEL M.; CEREDA M. P.; VILPOUX O. F.; SARMENTO S. B. S. Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas: propriedades gerais do amido. **Fundação Cargill**, v. 1, p. 224 abr. 2001.

FRIEDL A.; PADOUVAS E.; ROTTER H.; VARMUZAK Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition**. Analytica Chimica Acta**, Vienna, v. 544, n. 1-2, p. 191-198, jun. 2005.

GAEWCHINGDUANG S.; PENGTHEMKEERATI P. Enhancing efficiency for reducing sugar from cassava bagasse by pretreatment. **Engineering and technology, Bankok**, v.4, p.625-628, out 2010.

GALLINA, A. L. **Uma Alternativa sustentável para a produção de biodiesel: *Cyperus esculentus*.** 2011. p. 104 Tese (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual do Centro Oeste.

GALLO L. A.; BASSO L. C. **Fundamentos de Bioquímica para ciências biológicas, ciências dos alimentos agronômicas e florestais**. 1. Ed. São Paulo: Universidade Estadual de São Paulo, 2012. 28p.

GAMA, P. E.; GIL, R. A. da S. S. LACHTER, E. R. Produção de Biodiesel através de transesterificação in situ de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea**. Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1859-1862, 2010.

GÁMEZ S.; GONZÁLEZ-CABRIALES J. J.; RAMÍREZ J. A.; GAROTE G.; VÁZQUEZ M. Study thehydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. **Journal of food engineering**, Reynosa Tamaulipas, v. 74, p. 78-88, abr. 2005.

GOLDEMBERG, J. Etanol e Bioeletricidade. In: Sousa, E. L. L. de.; Macedo, I. C. (ed.) Etanol e Bioeletricidade: **A cana-de açúcar no futuro da matriz energética** . São Paulo: Fundação Luc Projetos de Comunicação ltda, 2010. p. 263.

GOMES L. E. B.; HENKES J. A. Análise da energia eólica no cenário elétrico: Aspecto gerais e indicadores de viabilidade econômica**. Gestão sustentável ambiental**, Florianópolis, v. 3, p. 463 – 482, mar. 2015.

GONÇALVES M. F. **Tratamento térmico dos amidos de batata-doce (*Ipomoea batatas L.*) e de mandioquinha-salsa (*Arracaccia xanthorrhiza.*) sob baixa umidade em microondas**. 2007, p. 91 Tese (Mestrado em Ciência) – Universidade de São Paulo.

GUERRA-RODRÍGUEZ E.; PORTILLA-RIVERA O.; JARQUÍN-ENRÍQUEZ L.; RAMÍREZ J. A.; VÁZGUEZ M. Acid hydrolysis of wheat straw: A Kinetic study. **Biomass and bioenergy**. Lugo, v. 36, p. 346-355, nov. 2012.

GURGEL L. V. A. **Hidrolise ácida de bagaço de cana-de-açúcar: Estudo cinético de sacarificação de celulose para produção de etanol**. 2010. 315 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo.

HARMSEN P. F. H.; HUIGEN W. J. J.; BERMÚDEZ LÓPEZ L. M.; BAKKER R. R. C.

Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass. 1. Ed. Wageningen: Food & Biobased Rsearch, 2010. 49p.

HENRIQUES M.; QUINTAS C.; LOUREIRO-DIAS M. C. Extrusion of benzoic acid in Saccharomyces cerevisiae by an energy-dependent mechanism. **Microbiology**, Faro, v. 143, p. 1877-1883, jun. 1997.

HORTA NOGUEIRA, L. A. et al. Bioetanol de cana-de açúcar. In: Horta Nogueira, L. A.; Abel Seabra, J. E.; Best G.; Leal M. R. L. V.; Poppe M. K. (ed). **Energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro: BNDES, 2008. p. 316.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁLCALIS, CLORO EDERIVADOS – ABICLOR. **Relatório anual 2015.** 1.Ed. São Paulo. 2015, 40p. (Boletim Técnico, 11).

INDÚSTRIA DE TERMÔMETOS – INCOTERM. **Instruções de uso do alcoolômetro segundo Gay Lussac.** Porto Alegre, 2008, 2 p.

INTERNATIONAL ENERGY AGENGY – IEA. **Key world energy statistics**. Disponível em:< http://www.iea.org/newsroomandevents/agencyannouncements/key-world-energy-statistics-2014-now-available-for-free.html>. Acesso em: 12 nov. 2015.

INTERNATIONAL ENERGY AGENGY – IEA. **Key world energy statistics**. França, 2015 p. 81.

JACQUES, K. ; LYONS, T.P. ; KELSALL, D.R. **The alcohol textbook.** 3. ed. Nottingham: Nottingham Press, 1999. 386p.

JACQUES, K.; LYONS, T. P.; KELSALL, D. R. **The alcohol textbook.** 3. ed. Nottingham: Nottingham Press, 1999. P. 386.

JUNIOR M. F. H. **Potencial de redução de emissão de gases de efeito estufa pelo uso de energia no setor industrial Brasileiro**. 2010. p. 309 Tese (Doutorado em Ciências em planejamento energético). – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

KARABABA E.; COSKUNER Y.; MAZLICAN A. N. Chemical composition and technological evaluation of chufa tuber (*Cyperus esculentus L.*). **GIDA**, Mersin, v.4, p. 243-246, ago. 2001.

KARIM A. A.; NORZIAH M. H.; SEOW C. C. Methods for the study of starch retrogradation. **Food chemistry**. Malaysia v.71, p. 9-36, out. 2000.

KIM, S.B.; YUM, D. M.; PARK, S.C. Step-change of acid concentration in a percolation reactor for hydrolysis of hardwood hemicellulose. **Bioresouce Technology**, South Korea, v. 72, n.6, p. 289-294, May 1999.

KISSMAN, K. G. Plantas infestantes e nocivas – Tomo II. In: Kissman, K. G.; Groth, D. ***Cyperus esculentus***. São Paulo: BASF, 1999. p. 978.

KUMAR P.; BARRETT D. M.; DELWICHE M. J.; STROEVE P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. **Engineering chemistry research**, Dehradun, v. 48, n.8, p. 3713 – 3729, jun. 2009.

KUMAR S.; DHEERAN P.; SINGH S. P.; MISHRAI. M.; ADHIKARI D. K. Kinetic studies of two-stage sulfuric acid hydrolysis of sugarcane bagasse. **Renewable energy**, v. 83, p. 850-858, jun. 2015.

LARSSON S.; PALMQVIST E.; HAGERDAL H. B.; TENGBORG C.; STENDERG K.; ZACCHI G.; NILVEBRANT N. The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood. **Enzyme and Microbial Technolgy**, Stockholm, v. 24, p. 151-159, 1999.

LEMOS, E. G. M. Bioenergia. In: Giannini, M. J. S. M.; Silva, E. A. S.; Resende, K. T.; Boldrin M. V.; Furlan M. (Ed.). **Bioenergia: Desenvolvimento, pesquisa e inovação**. Rio de Janeiro: Fundação Cultura Acadêmica, 2012. p. 15-16.

LEONEL M.; CEREDA M. Avaliação da celulase e pectinase como enzimas complementares, no processo de hidrólise-sacarificação do farelo de mandioca para produção de etanol. **Ciência tecnologia de alimentos**, v. 19, p. 113 – 117 jan. 1999.

LMC internacional. **World market structure of starch.** Disponível em:< https://www.lmc.co.uk/>. Acesso em: 5 ago. 2015.

LU Y.; MOSIER N. S. Biomimetic catalysis for hemicellulose hydrolysis in corn stover. **Biotechnology process**, West Lafayette, v. 23, n. 1, p. 116-123, p. fev. 2007.

LU Y.; YANG B.; GREGG D.; SADDLER J. N.; MANSFIELD S. D. Cellulase adsorption and an evaluation of enzyme recycle during hydrolysis of steam-exploded softwood residues. **Applied biochemistry and biotechnology**, Vancouver, v. 98-100, p. 641-653, fev. 2002.

MAIA G. A. R. **Otimização da fermentação alcoólica do extrato aquoso da polpa de jerivá (*Syagrus Ramanzoffiana*)**. 2013, p. 53 Tese (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual de Ponta Grossa.

MALDONADE I. R.; CARVALHO P. G. B.; FERREIRA N. A. **Protocolo para determinação de açúcares totais em hortaliças pelo método de DNS**. 1. Ed. Brasília: Fundação EMBRAPA, 2013. 4p (EMBRAPA. Boletim técnico, 85).

MARCON M. J. A. **Proposta para o mecanismo de expansão do polvilho azedo com base nas características físico químicas**. 2009, p. 186 Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade federal de Santa Catarina.

MARZZOCO, A.; TORRES, B. B. Bioquímica Básica. In: MARZZOCO, A.; TORRES, B.B. **Estrutura de Carboidratos e Lipídios.** 2. Ed. Guanabara Koogan S. A, 1999. p. 355.

MATOS F. J. A.; CAVALCANTI F. S.; PARENTE J. P. Estudo agronômico qualitativo e quantitativo de *Cyperus esculentus L.* (junça): Uma fonte inexplorada de alimento energético. **Revista Ciência agronômica**. Fortaleza, v. 39, n. 1, p. 124-129. 2008.

MENEZES T. J. B. de. Etanol, o combustível do Brasil. **Agronomia Ceres**, Recife, v.8, p. 231-248, dez. 1980.

MENEZES T. J. B. **Etanol, o combustível do Brasil.** São Paulo: Agronomia Ceres, 1980. 16p.

MILLER G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical chemistry**, v. 31, p. 426 - 428, mar. 1959.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. **Boletim mensal dos combustíveis renováveis**. Brasília, 2015 p. 25.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. **Panorama Geral dos Setores de Energia e Mineração**. Brasília, 2015, p. 52.

MORESCHI, S. R. **Hidrólise com água subcrítica e CO_2, do amido e celulose presentes no resíduo de extração supercrítica de gengibre (*Zingiber officinale Roscoe*): Produção de oligossacarídeos**. 2004. 115 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

MOSHI A. P.; HOSEA K. M. M.; ELISANTE E.; MAMO G.; MATTIASSON B. High temperature simultaneous saccharification and fermentation of starch from inedible wild cassava (*Manihot glaziovii*) to bioetanol using *coloramator boliviensis*. **Biorecource technology**, Lund, v. 180, p. 128-136, jan. 2015.

NEGRO M. J.; ALVAREZ C.; BALLESTEROS L.; ROMERO L.; BALLESTEROS M.; CASTRO E.; MANZANARES P.; MOYA M.; LIVA J. M. Ethanol production from glucose and xylose obtained from steam exploded water-extracted olive tree pruning using phosphoric acid as catalyst. **Bioresource technology**, Madrid, v. 153, n. 7, p. 101-107, fev. 2014.

NETO A. A. D.; GURGEL A. **Refino de petróleo e petroquímica**. 1. Ed. Rio Grande do Norte: UFRN Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006. 1-244p.

OATES C. G. Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis. **Trends in food science & technology**, v. 8, p. 375-382, nov. 1997.

OLIVEIRA F. de. **Aproveitamento do farelo residual do processamento de fécula de mandioca na produção de bioetanol.** 2011. 84 p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P.A. Z.; SANTOS, W. L. P. dos. **Biodiesel: Possibilidades e Desafio.** Química Nova na Escola n. 28, 2008.

ORNELLAS, A. A energia dos tempos Antigos a os dias Atuais. In: Maluf, S. D.; Carvalho, C. P. O.; Cavalcante M. S. O. (ed.). **A energia dos Tempos Antigos aos dias Atuais**. Maceió, Fundação Edufal, 2006.

OROZCO A.M.; MUHTASED A. H.; ALBADARIN A. B.; ROONEY D.; GAVIN M. W.; MOHAMNAD .N. M. A. Dilute phosphoric acid-catalysed hydrolysis of municipalbio-waste wood shavings using autoclave parr reactor system, **Bioresource Technology** Northern Ireland, v. 102, p. 9076-9082, July 2011.

PACHECO, T. F. **Fermentação alcoólica com leveduras de características floculantes em reator tipo torre com escoamento ascendente**. 2010. p. 93 Tese (Mestrado em Engenharia

Química) – Universidade Federal de Uberlândia.

PASTRE W. **Controle de tiririca (Cyperus rotundus L.) com aplicação de sulfentrazone e flazasulfuron aplicados isoladamente e em mistura na cultura da cana-de-açúcar**. 2006. p. 53 Tese (Mestrado em Tecnologia da produção Agricola) – Instituto agronômico pós-graduação.

PEREIRA S. C. L. **Estudo comparativo de álcool utilizando A *Cyperus esculentus* via rota enzimática e ácida.** 2006. p. 101 Tese (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste do Paraná.

PETROBRÁS – BIOCOMBUSTÍVEIS. **50 perguntas e respostas sobre este novo mercado**. 2007.

PIPER P.; CALDERON C. O. HATZIXANTHIS K.; MOLLAPOUR M. Weak acid adaptation: the stress response that confers yeast with resistance to organic acid food preservatives. **Microbiology**, London, v. 147, p. 2635 – 2642.

PETROBRÁS – Processo de refino: **Adaptado do material original**. Curitiba, 2002, p. 76.

RANGANATHAN S.; MACDONALD D. G.; BAKHISHI N. Kinetic studies of wheat straw hydrolysis using sulphuric acid. **The Canadian journal of chemical engineering**. Saskaton, v. 63, p. 841 -844, out. 1985.

RENEWABLE FUELS ASSOCIATION – RFA. **Changing the climate: Ethanol industry outlook 2008**. Whashigton, 2008. p. 16.

RIBEIRO T. M. **O pré-sal e as mudanças no marco regulatório do petróleo**. 1. Ed. São Paulo: Fundação do Desenvolvimento Administrativo – FUNDAP, 2011. 11p. (Informativo técnico, 5).

RENEWABLE FUELS ASSOCIATION – RFA. **Homegrown for the homeland: Ethanol industry outlook 2005**. Washington, 2005. p. 20.

RODRÍGUES-CHONG A.; RAMÍREZ J. A.; GARROTE G.; VÁZQUEZ M. Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: A Kinetic assessment. **Journal of food engineering**, v. 61, p. 143-152, fev. 2004.

RENEWABLE FUELS ASSOCIATION – RFA. **Going Global: 2015 ethanol industry outlook**. Washington,2015. p. 25.

SAEMAN J. F. Kinetic of wood saccharification – hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature. **Industrial and engineering chemistry**, v. 37, n. 1, p. 43 -52, jan. 1945.

SAITO, I. M. **Produção de hidrolisados e fibras a partir de resíduo da industrialização da mandioca submetido a pré-tratamento hidrotérmico**. 2005. 97 p. Dissertação (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho, Botucatu, SP.

SALVATO F. **Fermentação de mosto industrial por linhagens de *Saccharomyces cerevisiae***

com transportador de sacarose sobreexpressão de invertase interna: estudo comparativo com linhagens com alta e baixa atividade de invertase externa. 2010, p. 93 Tese (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo.

SANTO. A indústria de refinação de petróleo – Características e Tratamento das águas residuais. **Engineerring and Technology Journal**, Porto, Portugal, v.1, p. 21 -43, 2010.

SARKAR N.; SUMANTA K. G.; SATARUPA B.; KAUSTAV A. Biothanol production from agricultural wastes: An overview, **Renewable Energy,** West bengal v.37, p.19-27, July 2011.
SECRETARIA DE ACOMPANHAMENTO ECONÔMICO –SEAE. **Panorama do mercado de fertilizantes.** Ministério da fazendo, 2010. p. 35.

SECRETARIA DO ESTADUO DA EDUCAÇÃO – SEED. **Centro Estadual de Educação profissional Arlindo Ribeiro –CEEPAR. Localização.** Disponível em:< http://www.grpceeparlindoribeiro.seed.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=11>. Acesso em mar. 2016.

SILVA, A. M. A. da.; COELHO I. D.; MEDEIROS P. R. Levantamento florístico das plantas daninhas em um parque público de Campina Grande, Paraíba, Brasil. **Biotemas**, João Pessoa, v. 21, p. 7-14, dez.2008.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH. Fundamentos de química analítica. In: SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH. **Soluções aquosas e equilíbrio químicos**. 8. Ed. Norte-americana, Editora Thomson, São Paulo, 2006. p. 1026.

SOUZA M. F.; PEREIRA E. O. de.; MARTINS M. Q.; COELHO R. I.; JUNIOR O. S. P. Efeito do extrato de *Cyperus rotundus* na rizogênese. **Ciência agrárias**, Mato Grosso, v. 35, p. 157-162, jun. 2012.

SRINORAKUTARA T.; KAEWVIMOL L.; SAENGOW L. Approach of cassava waste pretretments for fuel ethanol prodution in thailand. **J. Sci. Res,** Chula, v.31, n.1, p. 77-84, 2006.

SURMELY, R.et al. Tecnologia usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas. In: SURMELY, R.; ALVAREZ, H.; CEREDA, M. P.; VIPOUX, O. F **Hidrólise do amido**. 3. Ed. rev. São Paulo: Fundação Cargil, 2003 P. 377 – 395.

SWAN T. M.; WATSON K. Stress tolerance in yeast sterol auxotroph: role of ergosterol, heat shock proteins and trehalose. **FEMS Microbiology Letters**, Armidale, v. 169, p. 191-197, out. 1998.

TAHERZADEH M. J.; KARIMI K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production. **International journal of molecular sciences**, Boras, v.9, p. 1621-1651, ago. 2008.

TAPARELLI J. R.; MEI L. H. I. **Modificação química do amido de mandioca e estudo de sua aplicação em revestimento couché**. 2005, p. 101 Tese (Mestrado em engenharia química) – Universidade Estadual de Campinas.

TASIC M. B.; KONSTANTINOVIC B. V.; LAZIC M. L.; VELIKOVIC V. B. The acid hydrolysis of potato tuber mash in bioethanol production. **Biochemical Engineering Journal**,

Leskovac, v.43, p.208-211, 2009.

TESTER R. F.; KARKALAS J.; GI X. Starch-composition, fine structure and architecture. **Journal of cereal science**, Glasgow, v.39, p. 151 – 165, mar. 2004.

TORALLES R. P.; VENDRUSCOLO J. L.; VENDRUSCOLO C. T.; DEL PINO F. A. B.; ANTUNES P. L. Determinação das constantes cinéticas de degradação do ácido ascórdico em purê de pêssego: efeito da temperatura e concentração. **Ciência e tecnologia de alimento**. Pelotas, V. 28, n.1, p. 18-23, mar. 2008.

TORRELL C.; GUAMIS B.; TRUJILLO. Characterization and comparison of tiger nuts (*Cyperus esculentus L*.) from diferente geographical origin – Physico-chemical characteristics and protein fractionation. **Industrial Crops and Products**, Bellaterra, v.65, n. 9, p. 406-414, out. 2014.

UCZAI P.; WAGNER M. T.; ALBERTO P. Q. Energias Renováveis – Riqueza sustentável ao alcance da sociedade. 2. Ed. Brasília: Câmara, 2012. 270p. (Boletim Técnico, 10).

UMERIE S. C.; OBI N. A. N.; OKAFOR E. O. Isolation and characterization of starch from *Cyperus esculentus* tubers. **Biorecource technology**, Awka v. 62, p. 63-65, mar. 1997.

UMERIE, S. C.; EZEUZO, H. O. Physicochemical characterization and utilization of *Cyperus rotundus*. **Bioresource technology**, Awka v. 72, p. 193-193, jun. 1999.

UMERLE, S. C.; OKAFOR E. O.; UKA A. S. Evaluation of the tubers and Oil of *Cyperus esculentus*. **Bioresource Technology**, Nigeria, v. 61, p. 171- 173, fev. 1997.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DA CANA DE AÇÚCAR – UNIÃO. **Início da regulamentação do etanol**. Disponível em:< https://www.novacana.com/etanol/historia-legislacao/>. Acesso em: 08 nov. 2015.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR – ÚNICA. A sustentabilidade no setor sucroenergético brasileiro. Disponível em:< http://www.unica.com.br/sustentabilidade/>. Acesso em: 5 out. 2015.

UNIÃO DAINDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Histórico de produção e consumo de combustível.** Disponivel em:< http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4>. Aceso em: 20 de nov. 2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS – UFLA. **Carboidratos**. Disponível em:< http://ledson.ufla.br/MPS/SITES/Qu%C3%ADmica%20org%C3%A2nica/site%20Chapada/Biomoleculas/Carboidratos/nova_pagina_1.htm>. Acesso em: 2 de out. 2015.

VIEIRA F. C. **Efeito do tratamento com calor e baixa umidade sobre características físicas e funcionais dos amidos de mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*), de batata-doce (*Ipomoea batatas*) e de gengibre (*Zingiber officinale*).** 2004, p. 103 Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos – Universidade de São Paulo.

VILLEN R. A. Biotecnologia – **histórico e tendências**. Disponível em:<

http://hottopos.com/regeq10/rafael.htm>. Acesso em: 13 dez. 2015.

VIOMAR, A. **Estudo das variáveis da produção de biodiesel**. 2013. p. 77 Tese (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste.

WALKER, G. M. Yeast physiology and biotechnology. In: WALKER. G. M. **Yeast physiology and biotechnology.** 1. Ed. John Wiley & Sons Ltd, 1998. p. 321.

WOICIECHOWSKI. A.L.; NITSCHE. S.; PANDEY A.; SOCCOL C.R. Acid and enzymatic hydrolysis to recover reducing sugars from cassava bagasse: an Economic Study**. Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v.45 n.3, p. 393-400, Set 2002.

WOOLD WIND ENERGY ASSOCIATION – WWEA. Special issue: **World wind energy report 2014.** Alemanha, 2015, p. 42.

ZHANG H. Y.; HANNA M. A.; ALI Y.; NAN L. Yellow nut-sedge (*Cyperus esculentus L.)* tuber oil as a fuel. **Industrial crops and products**, Lioning, v.5, p. 177-181, abr. 1996.

ZHANG J.;ZHANG B.; ZHANG J.; LIN L.; LIU S.; OUYANG P. effect of phosphoric pretreatment on enzymatic hydrolysis of microcrystalline cellulose. **Biotechnology advances**, Guanghou, v. 28, n. 5, p. 613-619, out. 2010.

ZHANG R.; XUEBIN L.; YOUSHAN S.; XINYING W.; SHUTING Z. Modeling and optimization of dilute nitric acid hydrolysis on corn stover. **Chemical technology and biotechnology**, Tianjin, v. 86, n. 2, p. 306 – 314, fev. 2011.

ZHANG Y.; AO Y. F.; HUANG Z. T..; WANG D. X.;WANG M. X.; ZHU J. Chiral phosphoric acid catalyzed asymmetric ugi reaction by dynamic kinetic resolution of the primary multicomponent adduct. **Angewandte chemie**, Beijing, v. 128, n. 17, p. 5368-5371, abr. 2016.