

APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DA PRODUÇÃO DE FARINHA DE MANDIOCA NA PRODUÇÃO DE ÁLCOOL FINO

Use of the residue of cassava flour industries in the fine alcohol production

Vitor José Miranda das NEVES¹

Fernando BROETTO²

José Abramo MARCHESE³

RESUMO

Os sub-produtos da industrialização da mandioca são partes da própria planta, gerados em função do processo industrial adotado no seu beneficiamento. A *crueira* é constituída por pedaços de raízes e entre casca, separados por peneiras antes do forno, no processamento da farinha de mandioca. Neste trabalho realizou-se a hidrólise/sacarificação de uma suspensão de *crueira* em água para a obtenção de açúcares fermentescíveis em reator de 100L de aço inox com agitação e controle de temperatura. Após a hidrólise realizou-se a determinação do °Brix e a análise do perfil de açúcares em HPLC do hidrolisado. A fermentação foi conduzida em reator de aço inox e controle de temperatura durante 48hs a 35°C. O vinho foi destilado em coluna de vidro (Bo-silicato) com 2,20m de comprimento, com alimentador no meio da coluna e condensador instalado na extremidade superior. A temperatura de trabalho de cabeça foi mantida entre 80-82°C, sendo o etanol produzido analisado quanto a porcentagem de etanol em HPLC, teor alcoólico (°GL) e discriminação isotópica. Os resultados obtidos mostraram uma concentração de 19°Brix no hidrolisado com 98,35% de glicose, 1,20% de maltotriose e 0,45% de dextrinas. O etanol obtido apresentou 88°GL e após bidestilação 96°GL e 82,2% de etanol. A discriminação isotópica confirmou ser o etanol obtido a partir de planta C₃. O rendimento do processo foi de 65,8% , o que confirma a *crueira* como matéria-prima potencial para a produção de etanol via hidrólise enzimática.

Palavras-chave: álcool fino; enzimas; mandioca; resíduo.

SUMMARY

The sub-products of the industrialization of the cassava are parts of the proper plant, generated in function of the industrial process used for its improvement. The *crueira* is constituted by pieces of roots and peel, separate for sieves before the oven, in the processing of the manioc flour. In this work, some experiments were conducted aiming to induce a hydrolysis of a *crueira* suspension for release sugars in a 100 L reactor under agitation and controlled temperature. After hydrolyses, the °Brix values were evaluated and the qualitative analysis of sugars was performed by HPLC. The fermentation process was conducted in a stainless steel reactor during 48 h under temperature control by 35°C. The wine was distilled in a 2,20 m of length glass column (Bo-silicate), with feeder installed in the middle of the column and a condenser in the superior extremity. The work temperature of the column head was maintained among 80-82°C, being the produced ethanol analyzed as the ethanol percentage in HPLC, alcoholic content (°GL) and its isotopic discrimination. The obtained results showed a concentration of 19°Brix in the hydrolyzed with 98,35% of

¹ Departamento de Farmácia – UNIMAR, 17525-902 – Marília, SP

² Departamento de Química e Bioquímica – IB/UNESP, Campus de Botucatu, 18618-000 Botucatu, SP.

³ Departamento de Química e Bioquímica – IB/UNESP, Campus de Botucatu, 18618-000 Botucatu, SP.

glucose, 1,20% of maltotriose and 0,45% of dextrin. The obtained ethanol presented 88°GL and after distillation 96°GL and 82,2% of ethanol. The isotopic discrimination confirmed to be the obtained ethanol originated from a typical C₃ plant. The income of the process was of 65,8%, what confirms the *crueira* as potential material for the ethanol production through enzymatic hydrolyses.

Keywords: fine alcohol; enzymes; cassava; residue.

1. INTRODUÇÃO

A cultura das tuberosas, entre as quais se destaca a mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é feita em nível mundial nos países que se situam próximos à linha do Equador, englobando toda a América Latina, Caribe, África e Ásia (CEREDA, 2002). Na última década (1990-2000) a América Latina perdeu posição na participação da produção de mandioca no mundo, ocupando a terceira posição com cerca de 20% da produção mundial. Na região, cabe ao Brasil a maior produção, chegando a 72,7% em 2000 (CEREDA, 2002). A cultura é encontrada em todas as unidades da federação e o produto tem destacada importância na alimentação humana e animal, além de ser utilizado como matéria-prima em inúmeros processos industriais. Dentre os principais Estados produtores destacam-se: Pará (18,58 %), Bahia (17,39 %), Paraná (12,4 %), Rio Grande do Sul (5,36%) e São Paulo (4,44%), que em conjunto são responsáveis por 60,52% da produção do país (IBGE, 2004).

As regiões Norte e Nordeste destacam-se como principais consumidoras, sendo a produção essencialmente utilizada na dieta alimentar, na forma de farinha. Nas regiões Sul e Sudeste, em que os rendimentos médios são da ordem de 18,7 t ha⁻¹ e 17,1 t ha⁻¹, respectivamente (IBGE, 2004) a maior parte da produção é direcionada para a indústria. Em termos sociais, a cultura da mandioca exerce importante papel no Brasil, tanto para a alimentação humana como para alimentação animal.

Quanto à geração de emprego e de renda, notadamente, nas áreas pobres da região nordeste, a mandioca tem grande número de usos correntes e potenciais classificados, segundo o tipo de raiz, em duas grandes categorias: mandioca de mesa e mandioca para a indústria (CARDOSO *et al.*, 1999).

Quanto à geração de emprego e de renda, notadamente, nas áreas pobres da região nordeste, a mandioca tem grande número de usos correntes e potenciais classificados, segundo o tipo de raiz, em duas grandes categorias: mandioca de mesa e mandioca para a indústria (CARDOSO *et al.*, 1999).

Os sub-produtos da industrialização da mandioca são partes da própria planta, gerados em função do processo industrial adotado no seu beneficiamento. A qualidade e a quantidade dos sub-produtos podem variar em função de vários fatores, como o cultivar, a idade da planta, o tempo decorrido entre a colheita e o processamento, tipo e regulagem do equipamento industrial, etc. A *crueira* é constituída por pedaços de raízes e entre casca, separados por peneiras antes do forno, no processamento da farinha de mandioca (BIANCHI & CEREDA, 1999). Como produto de descarte, a mesma é geralmente comercializada e utilizada como ração animal ou mesmo descartada ao solo como adubo orgânico.

Nas últimas décadas, a questão energética vem sendo constantemente discutida, com propostas para medidas que incluem incentivo ao uso de fontes de energia sustentáveis. As fontes de energia consideradas

sustentáveis devem ser ao mesmo tempo renováveis e de menor impacto ambiental. Neste contexto, insere-se entre outros, a produção de álcool a partir de sub-produtos da mandioca.

Este trabalho teve como objetivos avaliar as características físico-químicas da crueira e verificar seu potencial como substrato para produção de etanol utilizando-se a hidrólise enzimática para obtenção dos açúcares fermentescíveis. Procedeu-se também medidas de discriminação isotópica do álcool obtido, com o objetivo de facilitar, como referência, o estudo da origem de álcool de cereais, cujas fontes podem ser identificadas, conforme peculiaridades distintas das plantas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Matéria-prima

A crueira utilizada nos ensaios de hidrólise foi doada pela Indústria Alimentação Monjolinho Ltda, Garça - SP. A crueira foi levada à estufa com circulação de ar a uma temperatura de 45°C por um período de 8h. Após a secagem o material foi moído e armazenado em sacos plásticos selados em local arejado.

2.2. Caracterização físico-química da crueira

As amostras desidratadas foram avaliadas quanto ao teor de umidade, cinzas, fibra, matéria graxa e proteína, amido e açúcares solúveis totais.

O teor de umidade da crueira foi determinado usando-se estufa com circulação de ar a 105°C por 8 horas. O teor de umidade foi então determinado segundo a expressão: $100 \times N / P$, onde N = diferença de massa da amostra antes e após a secagem, em gramas ; P = massa da amostra antes da secagem, em gramas. O teor de umidade foi expresso em percentagem.

Para a determinação do teor de cinzas utilizou-se mufla a 550°C por 2 horas, conforme Pregolato (1985). Após este procedimento e pesagem, as cinzas foram determinadas pela expressão $100 \times N / P = \text{cinzas } \%$, onde N = g de cinzas e P = g da amostra.

A determinação do teor de fibra bruta foi feita através de digestão do material em solução de H_2SO_4 a 1,25% p/v por 30 minutos, seguida de $NaOH$ 1,25% p/v por mais 30 min. Após secagem e pesagem, determinou-se a diferença em massa, a qual é proporcional ao teor de fibras (em %), segundo a expressão: $\% \text{ de fibra} = (100 \times n) / p$, onde: n = g de fibra e p = g da amostra.

A determinação do teor de matéria graxa foi realizada após extração em *Soxhlet* completo, utilizando-se éter de petróleo como solvente, por 8h.

Para a avaliação do teor de proteína das amostras utilizou-se destilador micro-Kjeldahl e bloco digestor, avaliando-se a porcentagem de nitrogênio na amostra. Utilizando-se a expressão $N \times 6,25$, converteu-se os valores para teor de proteína (AOAC, 1980; PREGNOLATTO, 1985).

Para a determinação do teor de amido utilizou-se método polarimétrico, conforme Pregolato (1985). Aplicou-se a expressão: $A \times 10.000 / 203 \times L \times p = \% \text{ de amido}$, onde A é o valor médio de 5 leituras do desvio polarimétrico, 203 é a rotação específica para o amido, L é o comprimento em dm do tubo do polarímetro e P é o n.º de gramas da amostra usado na determinação.

O teor de açúcares solúveis foi determinado pelo método de Somogy e Nelson, conforme descrito por Pregolato (1985). As leituras espectrofotométricas foram feitas a 535 nm. Para o cálculo da concentração de açúcares, utilizou-se reta padrão de glicose.

2.3. Processo de hidrólise/sacarificação da crueira

No processo de hidrólise-sacarificação por via enzimática preparou-se uma suspensão de crueira e água (4450g de crueira em 18L de água) na concentração de 12% de amido inicial, sendo corrigido o pH para 6,5 com hidróxido de sódio 1N. Nesta suspensão foi adicionada a α -amilase (TERMAMYL 120L, Novozymes), na proporção de 0,5 Kg ton⁻¹ amido, e cloreto de cálcio (1g). A suspensão foi aquecida até 90-95°C e permaneceu nesta temperatura sob agitação constante por uma hora. Decorrido este tempo a temperatura foi abaixada para 60-65°C e o pH foi corrigido para 4,5 com tampão fosfato, adicionando-se a enzima amiloglucosidases (AMG 300L, Novozymes) na concentração de 1L ton⁻¹ amido. A suspensão foi mantida sob agitação constante nesta temperatura por 8 horas. Decorrido este tempo realizou-se a filtragem do material para a separação das fibras, realizando-se a análise do hidrolisado quanto ao °Brix, teor de açúcares redutores e perfil de açúcares. A análise do °Brix foi realizada em densímetro digital (METTLER, Mod. DA - 310). O perfil dos açúcares foi realizado em HPLC, equipado com coluna BIORAD que permite a quantificação de sacarídeos de Dp de 1 a 9, à temperatura de 70 °C com fluxo de 0,6 mL min⁻¹, tendo água destilada e filtrada como fase móvel (KANEKO *et al.*, 1990).

2.4. Processos de fermentação e destilação

Ao hidrolisado filtrado adicionou-se 4% de fermento biológico seco (*Saccharomyces cerevisiae*) e manteve-se por 48 h na temperatura de 30-35°C. Decorrido este período realizou-se a destilação em coluna de vidro (Bo-silicato) com alimentador no meio da coluna e condensador instalado na extremidade superior.

2.5. Análises do destilado

Para a análise da porcentagem de etanol no destilado utilizou-se HPLC com coluna HPX 87H aquecida a 50°C, com fluxo de 0,7mL min⁻¹, sendo ácido sulfúrico 0,01N utilizado como fase móvel. O padrão etanol foi diluído a 1:100 em água destilada.

O destilado obtido foi analisado para a discriminação isotópica. Amostras do destilado foram diluídas na proporção de 1:2 e acondicionadas em cápsulas de estanho. As cápsulas foram inseridas no analisador elementar (Etelementar, Mod. EA 1108 CHN), acoplado ao espectrômetro de massa (Mod. Delta S Finnign-Mat) para a análise da razão isotópica. O equipamento possui duas colunas: uma de oxidação com temperatura de 1100°C, outra de redução com temperatura de 650°C, passando por uma coluna de cromatografia a 34°C. A razão isotópica foi determinada pelas concentrações de ¹²C/¹³C em relação a um padrão de concentração conhecido para estas duas espécies de carbono ambiental, denominado V-PDB.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na caracterização da crueira (Tabela 1) mostraram elevado teor de amido e considerável teor de fibras. De acordo com o relatado por Rodrigues e Campos (2001) a crueira apresenta em média 10% de umidade, 3,71% de proteína bruta, 0,86% de matéria graxa, 6,92% de fibras, 1,48% de cinzas e 77,62% de carboidratos. O elevado teor de amido da crueira justifica seu aproveitamento com matéria-prima para a obtenção de etanol.

O perfil de açúcares do hidrolisado mostrou a presença de 98,35% de glicose, 1,20% de maltotriose e 0,45% de dextrinas, o que demonstra a eficiência do processo enzimático para a hidrólise/sacarificação da crueira. O

hidrolisado apresentou 19°Brix (Tabela 2). Segundo Lima (2001), as concentrações de mostos ideais para serem usados nas fermentações para obtenção de álcool, devem se situar entre 15° e 25° Brix. Entretanto, mostos mais diluídos, fermentam mais rapidamente,

diminuindo também o processo de incrustação do destilador. Já os mostos com °Brix maior ocasionam maiores perdas em açúcares fermentados, com temperaturas mais altas durante a fermentação.

Tabela 1. Composição química da crueira.

Componentes	Média
Umidade (%)	15,5 ± 0,10
% base seca	
Amido	81,1 ± 0,18
Fibras	7,39 ± 0,01
Cinzas	0,90 ± 0,02
Proteínas	1,41 ± 0,01
Matéria graxa	0,44 ± 0,01
Açúcares solúveis totais	2,24 ± 0,05

Tabela 2. Parâmetros e resultados obtidos no processo de obtenção de etanol a partir de crueira.

Parâmetro	Resultados
Crueira (g)	4.450
Água destilada (L)	18
Brix do hidrolisado	19°
Mosto filtrado (g)	12.000
Sobra de bagaço (g)	7.350
Vinhaça (L)	8,4
Brix do bagaço residual	8°
Destilado (L)	1,78
Álcool destilado (°GL)	88°
Álcool bidestilado (°GL)	95°
Etanol (%)	82,20

Através de destilação foram obtidas amostras de álcool o qual, após análise cromatográfica, apresentou concentração de etanol da ordem de 82,2% (Figura 1). Segundo Lopes (1986) o álcool etílico não apresenta diferenças quanto à origem da matéria-prima utilizada. Algumas diferenças podem advir de

impurezas presentes ao álcool, as quais irão caracterizar cada matéria-prima e também o seu grau de pureza. O etanol, considerado álcool de cereais em função de seu grau de pureza, pode ser considerado um produto de alto valor agregado, diferenciando-se de outros produtos obtidos na indústria da mandioca.

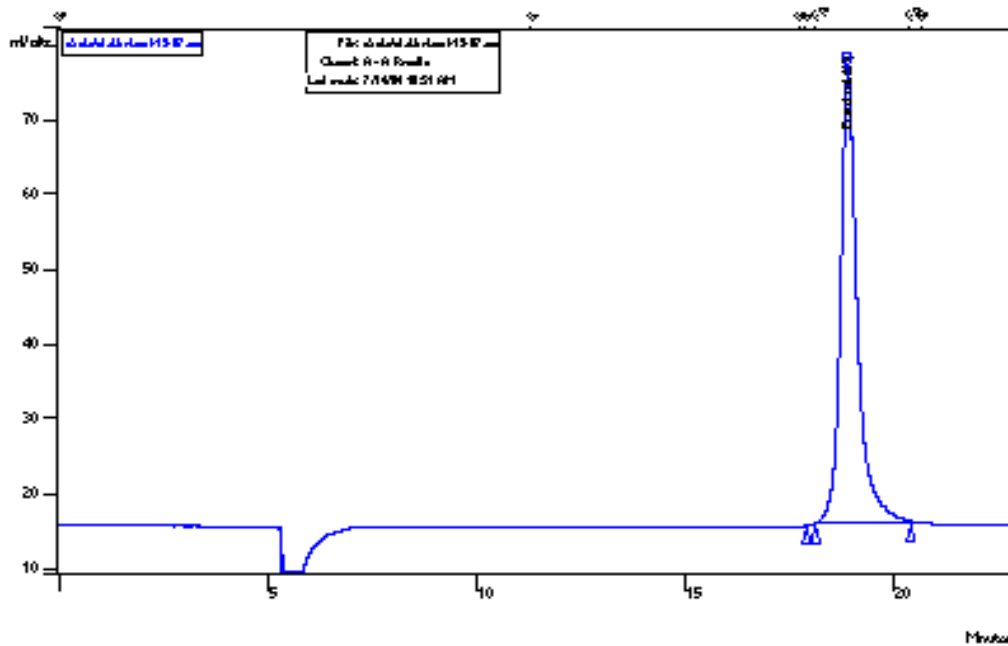


Figura 1. Perfil cromatográfico do destilado obtido a partir da fermentação do hidrolisado de crueira.

A discriminação isotópica do etanol produzido via fermentação do hidrolisado de crueira ($-26,79\% \pm 0,07$), confirmou sua origem, como componente de uma planta C_3 conforme referencial citado na Tabela 3 (DUCATTI, 2004).

Outras plantas economicamente importantes, também são classificadas como C_3 , como, por exemplo, o arroz, leguminosas em geral, trigo, cevada, frutas, hortaliças, beterraba, algodão, alfafa, soja e feijão.

Tabela 3. Razão $^{12}C/^{13}C$ para plantas C_3 e C_4 .

Via fotossintética	$\delta^{13}C$	Δ
C_3	-21 a 35‰	13 a 22‰
C_4	-10 a -14‰	4 a 8‰

Fonte: Ducatti (2004)

Para o estudo do rendimento, considerou-se o cálculo de massa de glicose ($C_6H_{12}O_6$) presente no mosto e no bagaço. Para esta análise, considerou-se as seguintes variáveis: m (mosto + bagaço) = 19350 g; Brix = 19°; m ($C_6H_{12}O_6$) = 3676,5 g.

Para o cálculo do volume de etanol teórico, utilizou-se os seguintes valores: Glicose (180 g); [4% de fermento (*Saccharomyces cerevisiae*)]; $2CO_2(g)$ (88 g) + $2H_3CCH_2OH$ (92

g). A massa obtida no processo foi na faixa de 3676,5 g, sendo massa do etanol calculada pela expressão:

$$\text{Massa do etanol} = (3676,5 \times 92) / 180 = 1879,1 \text{ g.}$$

Dividindo-se a massa do etanol pela sua densidade a 20° C ($0,7895 \text{ g mL}^{-1}$) obteve-se um volume teórico de etanol a 100%, conforme a expressão:

$$V = 1879,1 / 0,7895 = 2380,1 \text{ mL de etanol a } 100\%$$

Para avaliar o rendimento, inicialmente, calculou-se o volume de álcool obtido: (Vol. etanol a 100 % = 1.780) × 0,88 = 1566,4 mL. Em seguida, este resultado foi dividido pelo valor do volume teórico de álcool a 100% de etanol, conforme expressão:

$$R = [\text{Vol.Obtido} / \text{Vol.Teórico}] \times 100 \% \rightarrow R = [1566,4 / 2380,1] \times 100 = 65,8 \%$$

Segundo Srikanta *et al.* (1987) o rendimento do processo de produção de etanol a partir de farelo de mandioca com hidrólise ácido-enzima apresentou eficiência da ordem de 65,52 %.

5. REFERÊNCIAS

CARDOSO, C. E. L. **Competitividade e inovação tecnológica na cadeia agroindustrial de fécula de mandioca no Brasil**. 2003. 188 p. Tese (Doutorado em Ciências), Faculdade Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

CEREDA, M. P. (Coord.). Caracterização dos subprodutos da industrialização da mandioca. In: _____. **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. v. 4, cap. 1, p. 13-37.

_____. Resumo da composição média dos diversos sub produtos sólidos de mandioca. In: _____. **Caracterização dos subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. v. 4, cap. 1, p. 23.

_____. Características físico-químicas de manipueira de indústria de processamento de mandioca no Estado de São Paulo. In: _____. **Caracterização dos subprodutos da**

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que o aproveitamento da crueira, resíduo do processo de fabricação da farinha de mandioca, apresenta-se como matéria-prima potencial na produção de etanol e que o processo de hidrólise enzimática mostrou elevada eficiência e após a destilação obteve-se considerável volume de etanol de boa qualidade.

industrialização da mandioca. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. v. 4, cap. 1, p. 32.

_____. Valores médios para caracterização de resíduos líquidos da industrialização da mandioca. In: _____. **Caracterização dos subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. v. 4, cap. 1, p. 33.

_____. Produção e uso de amido. In: _____. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. v. 1, cap. 2, p. 21-56.

_____. Propriedades gerais do amido. In: _____. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. v. 1, cap. 1, p. 13-20.

CEREDA, M. P. **Resíduos da industrialização da mandioca no Brasil**. São Paulo: Paulicéia, 1994. 174p.

_____. Valorização de subprodutos como forma de reduzir custos de produção. In: _____. **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da**

industrialização da mandioca. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. v. 4, cap. 24, p. 305-320.

DUCATTI, C.; SALATI, E.; MATSUI, E. **Método de análise da razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ em matéria orgânica e das razões $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ em carbonatos.** Na. Acad. Brasil. Cienc., 51(2), p. 275-286, Botucatu, 1979.

KANEKO, T. , KUDO, T. , HORIKOSHI, K. Comparison of CD composition produced by chimeric Cgtases. **Agric. Biol. Chem.**, v. 54, n. 1, p. 197-201, 1990.

LIMA, U. A.; BASSO, L. C; AMORIM, H.V. Produção de etanol. In _____. **Biotecnologia industrial, processos fermentativos e enzimáticos.** São Paulo: 2001. v. 3, cap. 1, p. 01-43.

LOPES, C. H. **Glossário de termos técnicos para a indústria sucro-alcooleira.** Piracicaba: Instituto do Açúcar e do Alcool, 1986. 32p.

_____. Uso dos subprodutos da industrialização da mandioca na alimentação animal. In: CEREDA, Marney Pascoli (Coord.). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da**

industrialização da mandioca. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. v. 4, cap.18, p. 229-239.

_____. Uso dos subprodutos da industrialização da mandioca na alimentação animal. In: CEREDA, Marney Pascoli (Coord.). **Hidrólise enzimática do farelo de mandioca: glicose e álcool.** São Paulo: Fundação Cargill, 2001. v. 4, cap. 22, p. 286-288.

NOVOZYMES. **Catálogo de enzimas,** 2003. Paraná, PR, 2003. 24p.

PREGNOLATTO, W.; PREGNOLATTO, N. P **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos.** 3. ed. São Paulo: O Instituto, 1985. 533p.

SRIKANTA, S. et al. Novel Technique for saccharification of cassava fibrous waste for alcohol production. **Starch Starke**, v. 39, n. 7, p. 37-234, 1987.