

# ANÁLISE DA QUALIDADE DO ÁLCOOL PRODUZIDO A PARTIR DE RESÍDUOS AMILÁCEOS DA AGROINDUSTRIALIZAÇÃO DA MANDIOCA

**Lizandra Bringhenti<sup>1</sup>; Claudio Cabello**<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Aluna do Curso de PG Energia na Agricultura – FCA/UNESP – Botucatu/SP–Brasil. Email: [lizabrin@fca.unesp.br](mailto:lizabrin@fca.unesp.br)

<sup>2</sup>Orientador e diretor do CERAT-FCA/UNESP–Botucatu/SP– Brasil.Email: [dircerat@unesp.br](mailto:dircerat@unesp.br)

**PALAVRAS-CHAVE:** Amido, etanol, isótopos

## INTRODUÇÃO

A produção de álcool etílico a partir dos resíduos da indústria da mandioca acena como uma alternativa para transformar o resíduo amiláceo em co-produto, gerando para a indústria não só receita como todos os benefícios mercadológicos de uma indústria limpa.

Quimicamente, o álcool hidratado não apresenta diferenças quanto às matérias-primas utilizadas como cana-de-açúcar, cereais, beterraba e mandioca. As diferenças estão restritas às impurezas que acompanham o etanol, que são características de cada matéria-prima e o grau de purificação pelo qual passou o produto (LOPES, 1986). Dentre estas características, destaca-se a identificação de isótopos utilizada inclusive para elucidação de fraudes em bebidas.

O presente trabalho analisou a qualidade do álcool de resíduo amiláceo obtido através de um processo otimizado, visando qualidade adequada para utilização na indústria alimentícia e farmacêutica.

## MATERIAL E MÉTODOS

O vinho foi obtido pela fermentação de mosto a base de resíduo amiláceo de mandioca e aditivado com mel residuário, conforme condições estabelecidas por BRINGHENTI e CABELLO(2005). A destilação foi realizada em coluna de vidro com recheio também de vidro em processo contínuo.

O álcool etílico obtido passou por um processo de retificação, utilizando-se 100mL de álcool destilado e elevando este volume até 200mL com água destilada.

Para verificação das concentrações de glicerol e etanol; foram realizadas análises em HPLC (BRINGHENTI e CABELLO,2005). O destilado retificado foi caracterizado quanto a sua composição química de aldeídos, ácidos orgânicos e álcoois superiores segundo metodologia proposta por NASCIMENTO et al (1997). Foram retiradas amostras de etanol, para o teste de Barbet metodologia proposta por COPERSUCAR (1987). Realizou-se análises de isótopos no Centro de Isótopos Estáveis – IB – UNESP/Botucatu.

Estas análises são baseadas na origem botânica do álcool com plantas do ciclo fotossintético C3 (mandioca, frutíferas e cevada), cujo conteúdo isotópico de C13 e C14 são diferentes das plantas do ciclo fotossintético C4 (cana-de-açúcar e milho).

## DISCUSSÃO E RESULTADOS

O processo de destilação piloto foi monitorado através de coleta de amostras a cada 150mL de álcool etílico destilado. Foram coletadas três amostras e os valores médios obtidos nas análises cromatográficas encontram-se na Tabela 1.

**Tabela 1 – Valores médios dos aldeídos identificados e quantificados nas alíquotas do destilado retificado obtidas em g/L**

	Furfural	Formaldeído	Acetaldeído	Benzaldeído	Butiraldeído	Valeraldeído
1° Amostra	0,01	0,003	0,00	0,00	0,000	0,000
2° Amostra	0,01	0,001	0,00	0,00	0,001	0,001
3° Amostra	0,01	0,002	0,00	0,00	0,000	0,001

O procedimento de retificação é utilizado em usinas de álcool para purificação, remoção de compostos indesejáveis e aumento de concentração do etanol. (LIMA et al., 2001) As análises cromatográficas não detectaram a presença de álcoois superiores nas três alíquotas, assim como demonstram a ausência de metanol e glicerol. Os teores de álcoois superiores servem de critério de diferenciação e qualidade para bebidas destiladas. Com relação à identificação dos ácidos orgânicos, verificou-se a ausência de: ácido acético, cítrico, propiônico, isobutírico, isovalérico e butírico.

O uso mais nobre do álcool etílico é o farmacêutico, e as características visam torná-lo o mais inerte possível não interferindo na composição do produto final. O álcool etílico de cereais, para atender tais requisitos, passa após o processo de destilação por uma retificação. A reação de Barbet é uma reação qualitativa que indica a presença de impurezas de origem orgânica na mistura hidroalcoólica, ao produzir variação de cor mediante comparação de cor com solução padrão (COPERSUCAR, 1987).

Com a finalidade de comparar do produto obtido, foram realizadas análises cromatográficas em álcool das seguintes origens: de cereais a 96,5°GL; P.A a 99,9°GL; e comercial a 96°GL. Uma amostra do produto obtido foi analisada também a 96°GL. Na Tabela 2 estão expressos os resultados observados.

**Tabela 2 – Aldeídos identificados e quantificados em amostras de álcool etílico de resíduo amiláceo retificado, álcool etílico de cereais, álcool etílico PA e álcool etílico comercial.**

Amostra	Furfural	Formaldeído	Butiraldeído	Benzaldeído	Valeraldeído
Álcool etílico (Resíduo amiláceo)	0,0110	0,0049	0,0068	0,0001	0,0016
Álcool etílico (Cereais)	0,0044	0,0000	0,0004	0,0000	0,0000
Álcool etílico (PA)	0,0780	0,0032	0,0074	0,0049	0,1128
Álcool etílico- (Comercial)	0,1142	0,1815	0,0104	0,0000	0,2184

Pode-se observar uma pequena presença de aldeídos em todos os produtos, mas aqueles com usos menos nobres, como o álcool comercial e o álcool etílico PA, possuem maiores quantidades, inclusive uma presença bem maior de formaldeído no álcool comercial. No álcool de resíduo amiláceo, observou-se uma maior quantidade de furfuraldeído, que está diretamente relacionado à adição de mel residuário.

Os baixos níveis de aldeídos encontrados nos álcoois de resíduo amiláceo e cereais possibilitam uma comparação maior entre estes. Na Tabela 3, observa-se que dentre os aldeídos mensurados para o uso farmacêutico, apenas o acetaldeído é considerado crítico, em detrimento aos outros aldeídos tais como formaldeído, acroleína e benzaldeído citados como carcinogênicos.(NASCIMENTO et al.,1997)

**Tabela 3 - Comparativo entre as exigências do consumidor para álcool etílico de uso farmacêutico com os resultados dos álcoois etílicos de cereais e de resíduo amiláceo retificado.**

	Álcool etílico de cereais	Álcool etílico de resíduo amiláceo	Álcool Etílico uso farmacêutico
Teor	96	96	Min 96,00
Acidez máxima	0,18mg/100mL	N/D*	0,5mg/100mL
Reação de Barbet	40 minutos	> 1 minuto	15minutos
Acetaldeído	N/D	N/D	Max 0,05mg/100mL
Metanol	1,96mg/100mL	N/D	Max 3,00mg/100mL
N-propanol	N/D	N/D	Max 0,05mg/100mL
Isobutanol	N/D	N/D	Max 0,05mg/100mL
N-Butanol	N/D	N/D	Max 0,05mg/100mL
Isoamílico	N/D	N/D	Max 0,05mg/100mL
Isótopos** (% C3)	0,0	97,0	

N/D – Não detectado

\* Foram realizadas análises cromatográficas com os ácidos orgânicos;

\*\* Análise para distinção da fonte de carbono

Como complemento para efeito de comparação do álcool etílico de resíduo amiláceo com o álcool de cereais, foram realizadas análises de isótopos. Neste tipo de análise foi possível identificar a fonte de carbono utilizada para a produção do etanol, distinguindo os dois tipos de álcoois, uma vez que o álcool de cereais, proveniente de plantas de metabolismo do tipo C4, apresentou 100% de C4 enquanto o álcool de resíduo amiláceo apresentou 97% de C3. A mandioca possui metabolismo do tipo C3, porém os 3% de C4 presentes na identificação do álcool estão relacionados com a adição do mel residuário que provém da cana de açúcar que possui metabolismo do tipo C4, indicando desta forma que não houve uma proporcionalidade na conversão do carbono contido no melaço do substrato (20%) em etanol.

As proporções de álcoois advindos de plantas dos ciclos fotossintéticos C3, C4, CAM, expressas como uma relação entre o isopentanol/isobutanol e n-propanol/isobutanol, se

situam em faixas distintas e típicas para cada bebida. Esta relação tem como objetivo a elucidação da origem, falsificação e identidade das bebidas alcoólicas, não se aplicando à avaliação da qualidade das mesmas. (OLIVEIRA, 2001) A legislação permite adições de quantidades específicas de álcool para cada bebida.

### CONCLUSÕES

A qualidade do álcool de resíduo amiláceo, avaliada neste trabalho, demonstrou estar dentro dos requisitos utilizados para utilização deste produto na indústria alimentícia e farmacêutica.

No álcool de resíduo amiláceo, observou-se ausência de álcoois superiores, metanol, glicerol, e ácidos orgânicos.

Dentre os aldeídos identificados estão o furfuraldeído e o formaldeído com concentrações de 0,01 e 0,004mg/mL respectivamente. O álcool produzido apresentou concentração isotópica de 97% do tipo C3 e 3% do tipo C4.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRINGHENTI, L.;CABELLO,C. Qualidade do álcool produzido a partir de resíduos amiláceos da agroindustrialização da mandioca. **Energ. Agric.**, Botucatu, vol.20, n.4, 2005, p.36-42
- COPERSUCAR. **Fermentação**. São Paulo; 1987.v.1, p.311 - 388.
- LIMA, U.A.et al. **Biotecnologia industrial: Processos fermentativos e enzimáticos**. São Paulo: Edgard Blucher, 2001. v. 3, p. 90-122.
- LOPES, C. H. **Glossário de termos técnicos para a indústria sucro - alcooleira**. Piracicaba: Instituto do Açúcar e do Álcool, 1986. 32 p.
- NASCIMENTO, R.F.; et al. Qualitative and quantitative high-performance liquid chromatographic analysis of aldehydes in Brazilian sugar cane spirits and other distilled alcoholic beverages. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 782, p. 13-23, 1997.
- OLIVEIRA, E. S. de. Características fermentativas, formação de compostos voláteis e qualidade da aguardente de cana obtida por linhagens de leveduras isoladas de destilarias artesanais. 2001. 56 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 2001.