

RENDIMENTO DE PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DE MANIPUEIRA

Luiz Henrique URBANO¹; Priscila Aparecida SUMAN²; Magali LEONEL³

RESUMO: Neste trabalho objetivou-se avaliar o rendimento do processo de produção de etanol a partir de manipueira. A manipueira caracterizada para o teor de amido, açúcares solúveis, pH e acidez titulável foi hidrolisada pela ação de enzimas da Novozymes: Termamyl 120L (0,5Kg/t amido, pH 6,0, 95°C/2h) e AMG 300L (1,13L/t amido, pH 4,5, 60°C/24h), sendo o hidrolisado obtido fermentado (3% de *Sacharomyces cerevisiae* cepa Y-904, Mauri Brasil; 19°C/20h) e o vinho destilado. Os produtos de cada etapa foram caracterizados em cromatografia líquida (CLAE) e gasosa. Na hidrólise obteve-se 92,63% de rendimento e na fermentação 96,18%, podendo-se concluir que para cada tonelada de manipueira é possível obter 19,33 litros de etanol.

Palavras-chave: mandioca, álcool, resíduo, cromatografia

SUMMARY: YIELD OF PROCESS OF ETHANOL PRODUCTION FROM CASSAVA LIQUID RESIDUE (MANIPUEIRA). This work had as objective to evaluate the process yield of ethanol production from cassava liquid residue. The residue was characterized to starch and sugar content, as well as, pH and total acidity. The residue was hydrolyzed by the action of Termamyl 120L (0.5 Kg/t starch, pH 6.0, 95°C/2h) and AMG 300L (1.13L/t starch, pH 4.5, 60°C/24h). The hydrolyzed obtained was fermented (3% *Sacharomyces cerevisiae* Y-904, Mauri Brazil; 19°C/20h) and the wine was distilled. The products of each step of process were characterized in high performance liquid chromatography and gas chromatography. The yields obtained were 92.63% in hydrolysis step and 96.18% in fermentation. It was possible to conclude that for each ton of cassava liquid residue can be produced 19.33 liters of ethanol.

Keywords: cassava, alcohol, residue, chromatography

INTRODUÇÃO

A busca por aprimoramentos no sistema de produção é uma atividade básica e constante, sendo fundamental promover melhorias que ampliem as condições de sustentabilidade do setor, diminuindo os impactos da produção no meio ambiente.

¹ Técnico em química – CERAT/UNESP, Botucatu-SP.

² Estagiária de Treinamento Técnico- CERAT/UNESP, Botucatu-SP. E-mail: prissuman@hotmail.com

³ Pesquisadora – CERAT/UNESP, Botucatu-SP. E-mail: mleonel@fca.unesp.br

A manipueira, resíduo líquido resultante do processamento da fécula e da farinha de mandioca, apresenta potencial poluidor reconhecidamente elevado. De acordo com Barana (2000), para cada tonelada de raiz processada nas farinheiras são gerados 300 litros de manipueira com uma quantidade de oxigênio quimicamente dissolvido (DQO) de 60g/L.

Quanto à composição, a manipueira caracteriza-se por sua elevada carga orgânica e presença de cianeto (CN⁻) resultante da hidrólise dos glicosídeos cianogênicos presentes na mandioca, que durante o processamento são carregados para o líquido residual. Segundo Damasceno et al. (2001) a composição média da manipueira em carbono é: 58,18g/L de açúcares totais; 37,96g/L de açúcares redutores; 14,90g/L de frutose; 22,34 g/L de glicose; 0,72g/L de maltose; 20,22 g/L de açúcares não-redutores; 1,52 g/L de dextrinas e 18,70 g/L de sacarose.

Com base no volume gerado e na composição química deste resíduo, uma alternativa que vem sendo bastante discutida pelos empresários processadores de mandioca seria o uso da manipueira na produção de etanol. Nesta linha, este trabalho teve por objetivo avaliar o rendimento de um processo de obtenção de etanol de manipueira utilizando a hidrólise enzimática como etapa inicial, devido ao fato que a levedura *Saccharomyces cerevisiae* não é capaz de converter o amido diretamente a etanol, sendo necessárias duas etapas prévias para a conversão do amido em açúcares fermentescíveis: liquefação ou dextrinização com a enzima α -amilase e sacarificação com a glicoamilase (NAKAMURA, 1996; KONDO, 2002) e, em seguida, processo fermentativo, destilação do vinho e quantificação do etanol obtido.

MATERIAL E MÉTODOS

A manipueira foi coletada diretamente na etapa de prensagem da massa ralada na farinha Plaza Ind. Alim. Ltda, localizada no município de Santa Maria da Serra-SP. A manipueira foi caracterizada quanto ao pH, acidez titulável, açúcares redutores (AACC, 1983) e amido (ISO,1987).

O processo de hidrólise-sacarificação foi realizado em reator em aço inox com capacidade de 18 litros, controle de temperatura e agitação. Em 15 Kg de manipueira foi adicionado hidróxido de sódio 4M para a correção do pH para 6,28 e 70ppm de Ca⁺⁺ (carbonato de cálcio) e, em seguida a enzima Termamyl 120L na concentração de 0,5g/Kg de amido. A temperatura foi elevada até 90-95°C, permanecendo nesta sob agitação, por 2 horas. Decorrido este período, a temperatura foi abaixada para 60°C, o pH foi corrigido com ácido sulfúrico 4M até 4,5, sendo então adicionada a

enzima AMG 300L na concentração de 1,13mL/Kg de amido e permanecendo nesta temperatura sob agitação por 24 horas.

O perfil dos açúcares do hidrolisado foi analisado em HPLC, marca Varian modelo pró-star com duas bombas binárias e índice de refração (detector) com amostrador automático, sendo a coluna de marca BIORAD modelo AMINEX HPX 87P (fase estacionária Pb) 300 x 0,25mm, utilizando como fase móvel água e fluxo da amostra de 0,6 ml/minuto, na temperatura de 80°C.

Os perfis em área foram convertidos em concentração (g/L) a partir dos padrões. As soluções padrões foram feitas a partir de soluções PA dos açúcares: glicose, frutose, maltose e sacarose em concentrações de 1 a 10 g /L.

Ao hidrolisado obtido foi adicionado fermento comercial (*Saccharomyces cerevisiae* cepa Y-904, fornecida pelo fabricante Mauri Brasil) na concentração de 3%. O processo foi conduzido em erlenmeyers de 4 litros e colocado em incubadora refrigerada com agitação de 100rpm, temperatura 19°C, por 20 horas. O vinho obtido foi analisado para o teor de etanol e açúcares residuais em HPLC.

Para a destilação, o vinho obtido foi colocado em balão de fundo chato acoplado à coluna de Vigraux e aquecido. O destilado foi analisado em cromatógrafo de fase gasosa (CG) modelo 3380 da Varian, equipado com detector tipo FID e com coluna marca ohi valley 60mtX0,25mm SD, modelo OV 1301 bonded 1,4micras. As condições de operação foram: rampa de temperatura 35°C durante 5 minutos e de 35 a 100°C a 1º minuto, gás de arraste nitrogênio, fluxo 40mL. min⁻¹, e volume injetado de 1 microlitro, tempo total de corrida 135 minutos.

Para a determinação do balanço de massa do processo foi realizada a pesagem da manipueira, do hidrolisado obtido, do vinho e do destilado. Com base nos resultados analíticos verificou-se o rendimento em açúcares fermentescíveis na etapa de hidrólise-sacarificação e de etanol após a fermentação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises da manipueira mostraram que esta apresentava 10,5% de matéria seca, sendo 6,3% amido e 1,96% de açúcares solúveis totais. A acidez encontrada foi de 12 mL NAOH 1N/100g e o pH 5,6.

O perfil de açúcares no hidrolisado obtido mostrou a presença de glicose (2,13%), maltose (2,88%), frutose (3,09%) e sacarose (0,2%), conforme mostra a Figura 1.

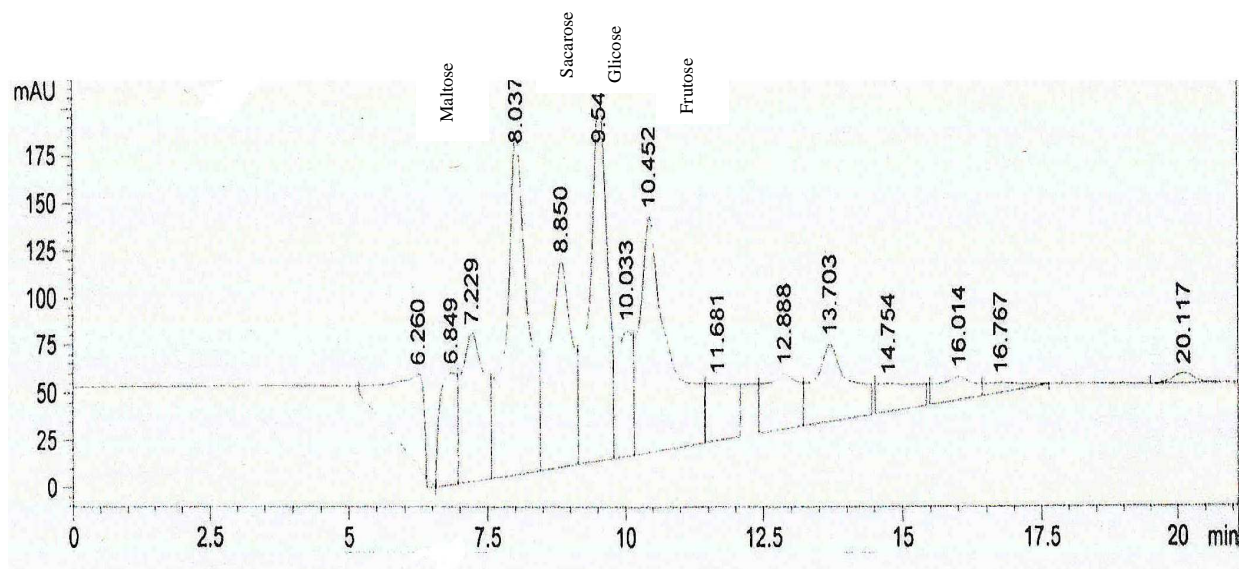


Figura 1- Perfil cromatográfico do hidrolisado de manipueira.

Após o processo de fermentação o perfil de componentes do vinho de manipueira mostrou a presença de etanol, metanol, glicerol e açúcares residuais. As análises de caracterização do destilado obtido mostraram a presença de etanol, metanol, iso-propanol, acetato de etila, álcool isoamílico e acetona (Tabela 2).

Tabela 2- Componentes presentes no vinho e no destilado de manipueira.

	Vinho	Destilado
Etanol	4,08	9,15
Metanol	0,73	0,38
Gicerol	0,03	-
Iso-propanol	-	0,02
Acetato de etila	-	0,10
Álcool iso-amílico	-	0,012
Acetona	-	0,28
Açúcares residuais		
Glicose	0,05	-
Frutose	0,04	-
Sacarose	0,09	-
Maltose	0,08	-

Com base nos resultados obtidos foi realizado o balanço de massa do processo. Considerando que o processo iniciou com 15Kg de manipueira com 6,3% de amido e 1,96% de açúcares, o rendimento teórico do processo de hidrólise é de 1344g de açúcares fermentescíveis. A análise do hidrolisado mostrou um total de 1245g de açúcares, portanto, o rendimento de hidrólise foi de 92,63%.

A fermentação iniciou com 1245g de açúcares fermentescíveis o que teoricamente produziria 636,31g de etanol. A análise do vinho mostrou a presença de 612g de etanol e 19,93g de açúcares residuais, portanto, o rendimento do processo de fermentação foi de 96,18%. Após a destilação do vinho obteve-se 2500g de destilado com 9,15% de etanol, ou seja, 228,75g etanol.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitiram concluir que nas condições utilizadas neste ensaio é possível obter para cada tonelada de manipueira gerada em uma farinheira é possível obter 15,25Kg de etanol ou 19,33 L.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS – AACC. **Approved methods of the American Association of Cereal Chemists.** 7^a ed. Rev. St. Paul, 1983.

BARANA, A.C. **Avaliação de tratamento de manipueira em biodigestores fase acidogênica e metanogênica.** 2000. 95p. Tese (Doutorado em Agronomia – Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, 2000.

DAMASCENO, S.; CEREDA, M.P.; PASTORE, G.M.; OLIVEIRA, J.G. Compostos de aroma por *Geotrichum fragans* cultivado em manipueira. In: CEREDA, M.P (coord.). **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca.** São Paulo: Fundação Cargill, v.4, 2001. p.96-106.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARZATION. Norme Internacionale: Dosage l'amidon. Suisse, 1987, 4p. (ISO, 6647).

KONDO, A., *et al.* (2002), High-level ethanol production from starch by a flocculent *Saccharomyces cerevisiae* strain displaying cell-surface glucoamylase, **Applied Microbiology and Biotechnology** ,v. 58, p. 291-296.

NAKAMURA, Y., KOBAYASHI, F., OHANAGA, M., SAWADA, T.(1997), Alcohol fermentation of starch by a genetic recombinant yeast having glucoamylase activity, **Biotechnology and Bioengineering**, v. 53, p. 21-25.