

II-295 - PRODUÇÃO DE ÁLCOOL A PARTIR DO RESÍDUO DA PRODUÇÃO DE FARINHA DE MANDIOCA

Joana Eliza de Santana

Engenheira Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Funcionária da Companhia Pernambucana de Saneamento (COMPESA), lotada na Gerência do Araripe.

Antônio Carlos Duarte Coelho

Graduado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Doutor Engenheiro pela Ecole Nationale des Industries Agricoles et Alimentaires – ENSIA. Pós-Doutorado na École Centrale de Paris. Ex-bolsista da JICA (Japão). Coordenador do Grupo de Processos Químicos. Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da UFPE. Avaliador de cursos de Eng. Química para o MEC.

Maurício Alves da Motta Sobrinho ⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Católica de Pernambuco, mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande e doutor em Engenharia de Processos pelo Institut National Polytechnique de Lorraine - França. Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da UFPE, Coordenador do PPG em Eng. Química e professor do PPG em Eng. Civil da UFPE. Pesquisador 2 do CNPq.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Química da UFPE. Rua Prof. Arthur de Sá, s/n – Cidade Universitária – Recife – PE – 50.740-521 - e-mail: mottas@ufpe.br

RESUMO

A mandioca é uma das principais culturas do país. Ela é muito utilizada para a produção de farinha e de outros produtos. Da produção da farinha de mandioca, o principal efluente é a manipueira, resíduo tóxico e poluente. Aliada à necessidade de se encontrar usos potenciais para a manipueira está a necessidade de atenção à saúde e de recursos energéticos mais limpos, como o bioetanol. Nessa perspectiva, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o processo de produção do álcool 70% e etanol anidro a partir da manipueira (obtido a partir do processamento da mandioca). Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Microbiologia Industrial e no Laboratório de Química do Estado Sólido da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e foram divididos nas seguintes etapas: obtenção do substrato; caracterização do substrato; hidrólise ácida do substrato seguida da fermentação; cálculo do rendimento teórico da produção de etanol e cálculo do rendimento da hidrólise; em último, foi feita uma simulação com ASPEN HYSYS V8.6 de uma destilaria (uma torre de destilação) utilizando o efluente de uma Casa de Farinha do Município de Feira Nova. A produção de álcool 70% pode chegar a 417,6 L por dia a partir de 6000 L de manipueira. O custo com energia elétrica no refulvador pode chegar a 246,71 R\$/dia e a receita adquirida com o álcool 70% produzido em um dia pode ser considerado como aproximadamente R\$ 19.293,12.

PALAVRAS-CHAVE: Fermentação, Manipueira, Hidrólise ácida, Etanol, Simulação.

INTRODUÇÃO

O Brasil produziu 22.756.807 toneladas de mandioca em 2015, sendo a quarta cultura mais produzida no país, atrás, apenas, da cana-de-açúcar, soja e milho. Esta cultura é considerada, portanto, uma das principais do país. A estimativa da produção de mandioca em 2016 alcança 23,7 milhões de toneladas, aumento de 4,2% frente a 2015 (IBGE, 2016). A produção brasileira de mandioca representou, em 2015, 73,16% da América Latina e ocupou o quarto lugar no ranking mundial, perdendo para a Nigéria, Tailândia e Indonésia (FAO, 2015).

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma planta pertencente à família Euphorbiaceae; ela é originária da região amazônica do Brasil em fronteira com a Venezuela. A farinha de mandioca destinada ao consumo humano é resultante do processamento dessa raiz. As raízes de mandioca (Figura 1) apresentam uma composição média de 68,2% de umidade, 30% de amido, 2% de cinzas, 1,3% de proteínas, 0,2% de lipídios e 0,3% de fibras sendo, portanto, essencialmente energéticas, apresentando elevados teores de carboidratos, principalmente polissacarídeos. Também são encontradas vitaminas B1 (Tiamina – fator antineurítico), B2 (Riboflavina – fator de crescimento) e PP (Ácido Nicotínico ou Niacina) nas raízes frescas. Na farinha de mesa

comum, torrada em forno aberto, desaparecem as duas primeiras vitaminas, permanecendo grande parte do ácido nicotínico (LIMA, 2010; CHISTÉ; COHEN, 2006).

Para produzir a farinha, inicialmente as raízes de mandioca devem ser descascadas, mas antes disso, elas são lavadas para eliminar a terra aderida à sua casca e evitar a presença de impurezas que prejudicam a qualidade da farinha. O descascamento elimina as substâncias tânicas, que escurecem a farinha, e parte do ácido cianídrico que se concentra em maior proporção nas entrecascas. O descascamento pode ser manual, feito com facas afiadas ou raspador, ou mecânico, utilizando-se do descascador cilíndrico ou em forma de parafuso. Após o descascamento manual, as raízes devem ser lavadas novamente para que as impurezas agregadas durante este processo sejam retiradas. No descascador mecânico, a lavagem e o descascamento acontecem ao mesmo tempo (CHISTÉ; COHEN, 2006).

Em seguida é feita a trituração das raízes descascadas. A trituração normalmente é feita em cilindro provido de eixo central com serras. Após a moagem, faz-se a prensagem. Ela é realizada em prensas manuais de parafuso ou em prensas hidráulicas. Ela tem como objetivo retirar o excesso de água para facilitar a operação de torração. A retirada desta água, também chamada de manipueira, diminui a ocorrência de fermentações indesejáveis e economiza tempo e combustível durante a operação de torração, evitando a formação de goma e reduzindo a aglutinação da massa (BEZERRA, 2006).

A manipueira, efluente da produção da farinha de mandioca, é um líquido de aspecto leitoso e de cor amarelo-claro, resultante da prensagem dessa raiz após a moagem. Esta contém elevada concentração de matéria orgânica, notadamente carboidratos, além de cianeto. Este efluente causa impacto ambiental negativo quando dispensado no solo e em recursos hídricos devido à carga poluente, quando lançado diretamente neste último por causar riscos à saúde pública pela sua toxicidade devido à presença de cianeto. A elevada carga orgânica faz com que a concentração de oxigênio dissolvido seja reduzida pelos microrganismos e coloca em risco o ecossistema aquático, ou seja, os nutrientes presentes na manipueira altera a capacidade de autodepuração do corpo receptor e favorece o fenômeno de eutrofização pelo crescimento excessivo de algas (SPERLING, 2005). A preocupação com este resíduo é de grande relevância, pois a produção de farinha gera, em média, cerca de 300 litros de manipueira por tonelada de mandioca processada (CHISTÉ; COHEN, 2006)

A manipueira possui um potencial poluidor, dezenas de vezes superior ao esgoto doméstico, mas que também pode ser considerada um subproduto, fazendo com que o rendimento para o produtor aumente. Ela vem sendo utilizada na alimentação animal, controle de pragas e doenças de plantas, fertilizante natural, e até mesmo na produção de sabão e tijolos ecológicos (LIMA, 2010). Estudos do caso da destinação da manipueira para obter como produto principal o biogás vem sendo feitos, pois além da redução da carga orgânica do efluente, da produção do biogás, rico em metano, assim como do biofertilizante, esse tipo de tratamento pode ajudar os produtores de farinha a enfrentar um problema relacionado ao combustível (lenha) empregado por eles para secar a farinha, que está se tornando escasso. A digestão anaeróbia vem sendo considerada uma opção viável para o tratamento biológico de resíduos agroindustriais, pois demanda pequena área, é de construção simples e baixa produção de lodo (INOUE, 2008).

Este trabalho teve por objetivo avaliar o potencial da manipueira como matéria-prima para produzir etanol, aumentando a sustentabilidade da produção de farinha e diminuindo os impactos desta no meio ambiente.

MATERIAIS E MÉTODOS

A manipueira, resíduo líquido gerado no processamento da mandioca, proveniente de uma casa de farinha situada na zona rural do Município de Feira Nova, Pernambuco. Após a coleta, este material foi exposto ao sol e ao ar durante um período de quatro dias, de modo a garantir a evaporação do ácido cianídrico nele contido (Ponto de ebulição do HCN = 25,6 °C). O material foi transportado em recipiente plástico devidamente vedado, até sua chegada em laboratório. Em seguida, a manipueira foi armazenada sob refrigeração (4 - 5 °C).

Na segunda etapa foram realizados ensaios para caracterização físico-química da manipueira. Nestes ensaios foram determinados para manipueira: potencial hidrogeniônico – pH, série de sólidos (ST – sólidos totais, SF – sólidos fixos e SV – sólidos voláteis) e teor de umidade (W) conforme metodologia descrita em Monteiro (2015). Para determinação do pH foi utilizado potenciômetro HANNA HI 2221. O teor de umidade das

amostras foi determinado com base no método da estufa, em balança analítica modelo TE2145 Sartorius com exatidão de 0,01 g.

Hidrólise

Para a hidrólise da manipueira, o volume de ácido foi calculado a partir da massa de amido presente e o procedimento foi realizado segundo Lima Filho (2010). A determinação dos açúcares redutores livres (AR) foi desenvolvida a partir do método DNSA (ácido dinitrosalicílico), com metodologia baseada em Monteiro (2015).

Fermentação Alcoólica

Foram adicionados a manipueira hidrolisada os seguintes nutrientes: extrato de levedura 2,0 g.L⁻¹ (fonte de proteínas), MgSO₄.7H₂O 0,5 g.L⁻¹ (fonte de magnésio e enxofre), KH₂PO₄ 1 g.L⁻¹ (fonte de fósforo e potássio) e ureia 1 g.L⁻¹ (fonte de nitrogênio). Foi adicionado em seguida a levedura *Saccharomyces cerevisiae* 0,5 g.L⁻¹. A solução foi condicionada a um erlenmeyer de 250 mL com algodão fechando a abertura do erlenmeyer para evitar a entrada de contaminantes e oxigênio. Deixou-se fermentar até parar a produção de CO₂ (o que indica a finalização da fermentação).

A concentração do etanol produzido foi determinada por cromatografia gasosa em equipamento modelo HP 5890 série II (Figura 13), com coluna BP5, detector FID, temperatura inicial e final de 60°C e 200°C, respectivamente, taxa de 10°C/min, Temperatura do injetor e detector a 220°C e 290 °C, respectivamente.

Destilação

Foi simulado um processo de destilação fracionada para obtenção de etanol 70% no Aspen Hysys® v8.6 a partir de dados teóricos da hidrólise e fermentação da Manipueira, utilizando como referência a produção da Casa de Farinha Manoel Domingos situada no Município de Feira Nova, com o intuito de prever o gasto energético deste processo. A Casa de Farinha processa cerca de 20 toneladas de mandioca por dia produzindo, em média, 5000 kg de farinha.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos durante a etapa de caracterização da manipueira utilizada neste trabalho estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização da manipueira.

Característica	Média		
pH	3,75	3,76	3,75
ST (g.L ⁻¹)	100,10	97,35	98,72
SF (g.L ⁻¹)	23,86	25,61	24,73
SV (g.L ⁻¹)	76,24	71,74	73,98
W (%)	90,25	90,66	90,45

fonte: A autora (2016).

Como a manipueira consiste no líquido obtido da prensagem da mandioca, as suas características físico-químicas dependem das características das raízes de mandioca, podendo ser influenciadas por fatores como condições climáticas do local onde é cultivada, da adubação e do tipo do solo (LIMA, 2010).

Em relação aos sólidos, pode-se observar através da Tabela 3 que a manipueira utilizada no desenvolvimento deste trabalho apresentou dados semelhantes aos citados na literatura para manipueira obtida em casa de farinha, como o trabalho desenvolvido por Monteiro (2015), que obteve pH igual a 3,9, ST, SF e SV iguais a 92,9, 19,5 e 73,4 g.L⁻¹, respectivamente.

Conforme pode ser observado na Tabela 3, do valor médio de ST (98,7235 g.L⁻¹) obtido para manipueira utilizada neste trabalho, aproximadamente 25,05% são SF e 74,95% são SV, o que indica a predominância da matéria de origem biológica, sendo os sólidos voláteis praticamente amido. Sendo assim, considerou-se neste trabalho que a concentração de amido na manipueira é 73,9885 g.L⁻¹.

No que se refere à umidade, a manipueira apresentou teor elevado (90,25%), se assemelhando aos resultados de Monteiro (2015), que chegou a 92,28%.

Hidrólise da Manipueira

Como o composto orgânico predominante na manipueira é o amido, pode-se considerar os sólidos orgânicos (SV=73,9885 g.L⁻¹) presentes como sendo apenas amido. Sendo assim, quantidade de amido presente em 250 mL de manipueira é igual a $73,9885 \div 4 = 18,4971$ g. Então a quantidade de ácido sulfúrico é calculada através da Equação 1.

$$\frac{18,4971\text{g}}{M_{\text{ácido}}} = 15\% \quad M_{\text{ácido}} = 123,314 \text{ g}$$

Como a solução de ácido é 5% em massa, utilizou-se $0,05 \times 123,314 = 6,166$ g de ácido sulfúrico P.A. A quantidade teórica G de glicose para 18,4971 g de amido, pela Equação 1, é:

$$G = \frac{180 \cdot 18,4971}{162} = 20,55 \text{ g}$$

A absorvância da solução de manipueira hidrolisada diluída 10⁻² foi 0,237. Como a curva analítica referente à glicose é $y = 0,237x - 0,0147$, a sua concentração é $y = 0,237 \times 0,237 - 0,0147 = 0,041469$. Multiplicando pelo fator de diluição, tem-se que a quantidade de glicose, medida pelo método DNSA, foi de 4,1469 g.L⁻¹. Ou seja, em 250 mL há 1,0367 g de glicose, obtendo assim um rendimento de $(1,0367 \div 20,55) \times 100 = 5,04\%$ (m/m).

A hidrólise ácida provoca certa destruição dos açúcares. Ele também gera açúcares não fermentescíveis, podendo diminuir o rendimento da reação (SURMELY *et al.*, 2003). Seria necessário um estudo para encontrar a concentração ideal de ácido sulfúrico que aumentasse o rendimento da hidrólise, já que a concentração utilizada do ácido não foi feita para a manipueira, mas apenas para uma solução de amido puro. A manipueira não teve a composição exata definida, podendo assim, apresentar alguma substância que interfira no processo.

Fermentação Alcoólica

A quantidade teórica E de etanol formado para uma quantidade 20,55 g de glicose é, através das Equações 2a e 2b:

$$E (\text{massa}) = \frac{92 \cdot 20,55}{180} = 10,50 \text{ g}$$

Como a densidade do etanol é 0,789 g.mL⁻¹ (INMETRO, 2013):

$$E (\text{volume}) = \frac{10,50 \text{ g}}{0,789 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 13,31 \text{ mL}$$

A concentração de etanol formado após a fermentação foi determinada pela correlação dos picos do etanol, a partir da injeção do EtOH P.A. O tempo de retenção do etanol P.A. foi de 0,625 minutos (Figura 1). A concentração de etanol foi de cerca de 1%. Verifica-se a necessidade de se otimizar este processo. Contudo este valor foi utilizado para estimar a simulação da destilação e obtenção do álcool.

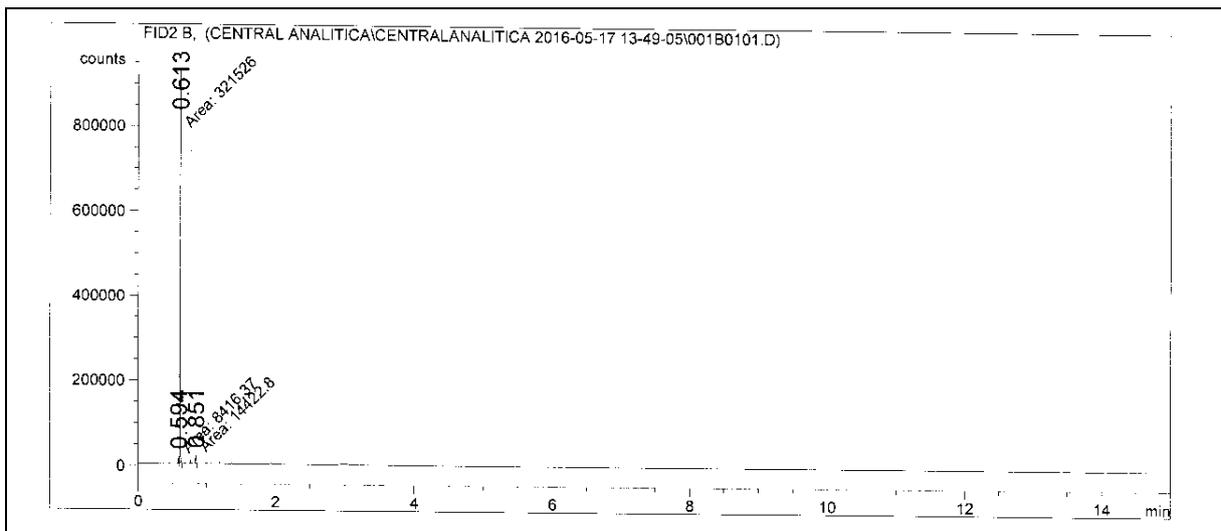


Figura 1. Cromatograma da maniveira fermentada.

4.4. Simulação da destilação

A Casa de Farinha Manoel Domingos do Município de Feira Nova processa 20 toneladas de mandioca por dia. Como uma tonelada de mandioca gera cerca de 300 L de maniveira, essa Casa de Farinha gera $20 \times 300 = 6000$ L de maniveira por dia. Como 0,250 L de maniveira produzem, em teoria, 0,01331 L de etanol, com a maniveira gerada seria possível obter $(6000 \times 0,01331) \div 0,250 = 319,44$ L de etanol por dia.

Com 319,44 L de etanol em 6000 L de maniveira fermentada, obtém-se uma concentração de 5,324% v/v. Simulando uma destilação fracionada no Aspen Hysys® v8.6 para a obtenção de álcool a 76%, obteve-se o esquema da Figura 2

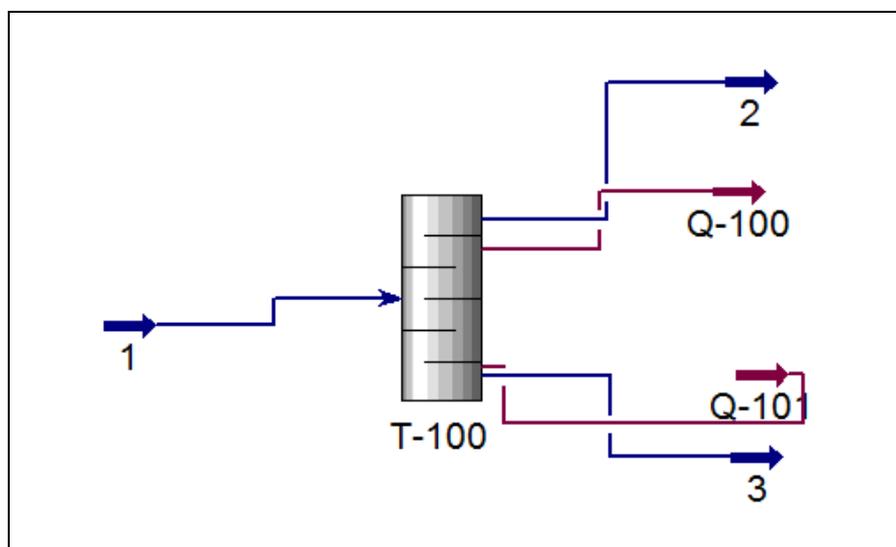


Figura 2. Coluna de destilação em que a corrente 1 é a Maniveira fermentada, a corrente 2, a solução de etanol, corrente 3, o resíduo, a corrente Q-100, o calor retirado do condensador e a corrente Q-101, o calor adicionado ao refeedor. Fonte: A autora (2016).

Na Figura 2, a corrente 1 é a maniveira fermentada (considerando no sistema acima como sendo uma solução etanol/água) obtida pelo processo de fermentação, a corrente 2 é a solução de etanol e a corrente 3 é o resíduo. A corrente Q-100 é o calor retirado no condensador e Q-101 é o calor adicionado ao refeedor. As frações líquidas de etanol nas correntes anteriormente citadas são:

Corrente 1 → 0,0533

Corrente 2 → 0,7623

Corrente 3 → 0,0003

Os resultados da simulação da coluna mostraram que o calor retirado do condensador é $1.288.10^5 \text{ kJ.h}^{-1}$, o calor adicionado ao refeedor é $1.998.10^5 \text{ kJ.h}^{-1}$, o número de pratos necessário para o seu funcionamento é de 12 pratos e a razão de refluxo externa é igual a 6.

A vazão da corrente 2 é de $17,4 \text{ L.h}^{-1}$, ou seja, em um dia seriam gerados 417,6 L de solução alcóolica, considerando apenas uma Casa de Farinha do Município. A concentração de etanol escolhida na saída do condensador foi de aproximadamente 76%, pois o etanol é uma substância volátil, podendo haver perdas até o processamento de envase.

O gasto energético, em termos de energia térmica, para o refeedor é de 55,5 kW. Servel (2014) utiliza um fator de conversão para transformar energia térmica em elétrica como sendo: 1 kW elétrico equivale a 2 kW térmicos.

Considerando 24 h de operação, tem-se que o valor, em energia elétrica, gastos é igual a 666,0 kWh. O custo da energia elétrica em maio de 2016 para a indústria do estado de Pernambuco foi de 0,37043 R\$/kWh (CELPE, 2016). Com isso, a coluna de destilação gasta no seu refeedor o equivalente a 246,71 R\$/dia em energia elétrica.

Considerando que 50 mL de álcool 76% são comercializados a um preço médio de R\$ 3,50, temos que o preço de 417,6 L é R\$ 29.232,00. Porém, 34% desse valor é devido aos impostos (FIEP), então a receita total associada ao álcool 76% é 19.293,12 R\$/dia.

CONCLUSÃO

A mandioca é um importante produto da agricultura familiar onde um grande número de famílias do meio rural vive do seu processamento. Da produção da farinha de mandioca o principal efluente é a manipueira, tóxica e poluidora, mas que também pode ser considerada um subproduto, fazendo com que o lucro da produção de farinha aumente.

Uma das maneiras de se aproveitar a manipueira como subproduto seria o uso como matéria-prima para a obtenção de etanol. A partir do desenvolvimento deste TCC, pode-se concluir que, para obter o máximo rendimento na hidrólise com ácido sulfúrico, devem ser feitos estudos que analisem a concentração ideal para este fim. A levedura *Saccharomyces cerevisiae* produziu etanol como esperado, porém a sua concentração não pode ser medida.

Considerando um rendimento teórico de 100%, 6000 L de manipueira advindos de uma única Casa de Farinha podem produzir, em um dia, 319,44 L de etanol e 417,6 L de etanol 76%. O custo com energia elétrica no refeedor chega a 246,71 R\$/dia e a receita associada ao álcool 76% produzido em um dia pode ser considerada como aproximadamente 19.293,12 R\$/dia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BEZERRA, V. S. Farinhas de mandioca seca e mista. - Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2006.
2. CHISTÉ, R. C.; COHEN, K. O. Estudo do processo de fabricação da farinha de mandioca. - Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental, 2006.
3. FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Food Outlook: Biannual Report on Global Food. Outubro, 2015. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/a-i5003e.pdf>> Acesso em 12 abr. 2016.
4. IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola: pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil. Rio de Janeiro: IBGE, v.29, n.1, p.1-78, janeiro, 2016

5. INOUE, K. R. A. Produção de biogás, caracterização e aproveitamento agrícola do biofertilizante obtido na digestão da manipueira. Dissertação de Mestrado. Viçosa, MG: UFV, 76f. 2008.
6. LIMA FILHO, N. M.; Processo de hidrólise homogênea do amido. II Escola Nacional de Carboidratos: UFRRJ, 2010. Disponível em: <http://www.ice.ufrrj.br/posgrad/pdf/Arquivos_II_ENC/ter%C3%A7a/ProfNelson1.pdf> Acesso em 15 abr. 2016.
7. LIMA, R. A. Tratamento de efluentes líquidos de unidades produtoras de farinha de mandioca. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UNICAP, 75p. 2010.
8. MONTEIRO, M. R. S. 103f. 2015. Produção de biogás a partir da biodigestão anaeróbia de manipueira e lodo de ETE. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2015.
9. SURMELY, R.; ALVAREZ, H.; CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F.; Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas: Hidrólise do amido. Volume 3. Fundação Cargill, 2003. Disponível em: <www.ccta.ufcg.edu.br/admin.files.action.php?action=download&id=3154> Acesso em 14 abr. 2016.