

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR PALOTINA  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS**

**DESPOLIMERIZAÇÃO DE FIBRAS E SACARIFICAÇÃO DO  
BAGAÇO DA *Manihot esculenta crantz*, POR HIDRÓLISE  
HIDROTÉRMICA ÁCIDA**

Aluno: Jefferson Fernando de Jesus  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Dilcemara Cristina Zenatti

PALOTINA-PR  
Agosto de 2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR PALOTINA  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS**

**DESPOLIMERIZAÇÃO DE FIBRAS E SACARIFICAÇÃO DO  
BAGAÇO DA *Manihot esculenta crantz*, POR HIDRÓLISE  
HIDROTÉRMICA ÁCIDA**

Aluno: Jefferson Fernando de Jesus  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Dilemara Cristina Zenatti

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Curso Superior de  
Tecnologia em Biocombustíveis –  
UFPR/Setor Palotina, como requisito  
parcial para obtenção do grau de  
Tecnólogo em Biocombustíveis.

**PALOTINA - PR  
Agosto de 2013**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR PALOTINA  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS

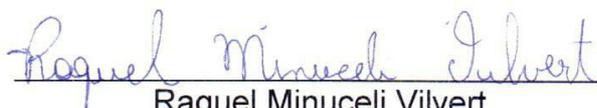
**DESPOLIMERIZAÇÃO DE FIBRAS E SACARIFICAÇÃO DO  
BAGAÇO DA *Manihot esculenta crantz*, POR HIDRÓLISE  
HIDROTÉRMICA ÁCIDA**

Aluno: Jefferson Fernando de Jesus  
Orientadora: Dilcemara Cristina Zenatti

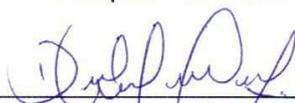
O PRESENTE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO FOI  
APRESENTADO E APROVADO PELA SEGUINTE BANCA  
EXAMINADORA:



\_\_\_\_\_  
Eliane Hermes



\_\_\_\_\_  
Raquel Minuceli Vilvert



\_\_\_\_\_  
Dilcemara Cristina Zenatti  
(Orientadora)

Palotina - PR, 02 de agosto de 2013

*Dedico este trabalho primeiramente ao SENHOR, o Grande Arquiteto de nossas vidas; Aos meus pais Onesimo e Sandra; à minha irmã Franciele e à Naira, eternas fontes de inspiração para as minhas conquistas e o meu grande tesouro; e a todos aqueles que buscam impetuosamente a plenitude do saber.*

## AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, ao Senhor meu Deus.

A minha família, pelo afeto, carinho e atenção demonstrados, pela compreensão nos momentos de ausência e por entender e respeitar as minhas decisões, esta conquista é nossa.

A Naira Carolina Tolloti Gomes, mais do que especial, pela compreensão e apoio incondicional, pela importante e primordial ajuda no trabalho, sem a sua dedicação, disponibilidade e companhia, com toda a certeza, a realização e a conclusão deste trabalho não seria possível.

A Universidade Federal do Paraná, instituição louvável, pela oportunidade da graduação, e a todo o seu quadro de funcionários, que contribuíram direta ou indiretamente no decorrer da minha vida acadêmica.

Aos professores MSc<sup>a</sup>. Raquel Minuceli Vilvert, MSc<sup>a</sup>. Eliane Hermes e Dr. Brener Magnabosco Marra, pelo aceite do meu convite para compor a banca de exame, e pelos demais auxílios de grande valia, e a nominar-lhes, referencio a todos os demais professores que passaram por minha vida durante o curso e que contribuíram para a minha formação.

A Laís, companheira de laboratório e trabalhos, pela cooperação e sensibilidade, somos vitoriosos.

A C.Vale – Cooperativa Mista Vale do Piquiri Ltda., especificamente a Amidonaria C.Vale - Unidade São José, pelo fornecimento do substrato utilizado no presente trabalho.

Aos colegas da secretaria municipal da assistência social do município de Palotina, representando-os, nomino aqui as pessoas do Sr. Darcy Gris e Altamir Mucke pelo apoio e compreensão, que foram de fundamental importância para a conclusão desta etapa.

Aos meus amigos, companheiros de convívio, pelo incentivo e palavras de motivação nos momentos propícios.

A todos aqueles que de forma direta ou indiretamente deram a sua contribuição, independente do caráter desta, para que hoje eu possa gozar desta vitória, perdoe-me a injustiça de não vos citar, a gratidão, diferente da memória, será eterna.

E por fim, de maneira muito especial, a minha orientadora Professora Dr<sup>a</sup>. Dilcemara Cristina Zenatti, pelo aceite da pesada tarefa de orientar, por ter acolhido o meu trabalho de maneira séria e leal, pela paciência e compreensão nos momentos difíceis e inoportunos e por todo o tempo, atenção e energia dispensada, sinto-me mais do que grato pela experiência proporcionada.

A todos vocês, o meu sincero e imensurável, **MUITO OBRIGADO!**

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>vii</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>viii</b>
<b>LISTA DE ABREVIACÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
2.1. BIOMASSA .....	3
2.1.1 - Conceitos e Definição .....	3
2.1.2 – Aproveitamento da Biomassa .....	3
2.1.3– Panorama Nacional da Biomassa.....	6
2.2 - BIOGÁS.....	7
2.2.1 – Conceitos e Definição.....	7
2.2.2 – Cenário Energético Nacional do Biogás .....	8
2.3 - DIGESTÃO ANAERÓBIA .....	9
2.3.1 – Conceitos e Definição .....	9
2.3.2 – Processo de Digestão Anaeróbia.....	10
2.3.3 – Fatores que influenciam o processo .....	11
2.4 – HIDRÓLISE .....	12
2.4.1 – Conceitos e Definição .....	12
2.4.2 – Processos hidrolíticos .....	13
2.5 – SUBSTRATO AMILÁCEO .....	14
2.5.1 – Conceitos e definição.....	14
2.6 - CULTURA DA MANDIOCA ( <i>Manihotesculenta Crant</i> ) .....	15
2.7 – RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DA <i>Manihotesculenta Crantz</i> .....	17
2.7.1 - Manipueira.....	17
2.7.2 – Bagaço.....	18
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>19</b>
3.1. SUBSTRATO.....	19
3.2 – CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO E AVALIAÇÃO DA HIDRÓLISE .....	20
3.3 – MATERIAIS UTILIZADOS .....	20
3.4 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	21
3.4.1 – Planejamento dos ensaios hidrolíticos ácidos .....	21
3.5 – TRATAMENTO ESTÁTISTICO DOS DADOS .....	26
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>27</b>
4.1 – CARATERIZAÇÃO .....	27
4.2 – AVALIAÇÃO DAS DIFERENTES CONDIÇÕES DE PROCESSO.....	28
4.2.1 – Ensaos hidrolíticos ácidos.....	28
4.2.2 – Tratamento estatístico dos dados.....	30
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	<b>35</b>
<b>6. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>36</b>

**LISTA DE FIGURAS**

FIGURA 1 - Principais processos de conversão da biomassa em energéticos.....	4
FIGURA 2 - Fluxograma do processo de digestão anaeróbia.....	10
FIGURA 3 – Localização da indústria amidonaria.....	19
FIGURA 4 - Substrato coletado: Bagaço da <i>Manihot esculenta Crantz</i> .....	20
FIGURA 5 - Amostras após ensaio hidrolítico ácido .....	23
FIGURA 6 - Amostras filtradas e separadas .....	24
FIGURA 7 - Extrato sólido após secagem na estufa a 80°C .....	24
FIGURA 8 - Amostras prontas para análises de FDN e FDA.....	25
FIGURA 9 - Extrato líquido preparado para análise de açúcares redutores .....	25
FIGURA 10 - Diagrama de Pareto para a variáveis FDN (a) e FDA (b) .....	31
FIGURA 11 - Superfície de resposta da influência da temperatura e concentração de ácido na conversão de FDN (a) e FDA (b) .....	33
FIGURA 12 - Diagrama de Pareto para conversão de açúcares redutores .....	34

**LISTA DE TABELAS**

TABELA 1 - Composição química da <i>Manihotesculenta Crantz</i> crua (100g) .....	16
TABELA 2 - Composição química média da manipueira.....	17
TABELA 3 - Especificações e detalhamento dos equipamentos utilizados.....	21
TABELA 4 - Tratamentos adotados por autores em trabalhos semelhantes.....	21
TABELA 5 - Valores codificados e reais para os níveis e variáveis do planejamento experimental.....	22
TABELA 6 - Planejamento experimental detalhado .....	22
TABELA 7 - Valores para caracterização do bagaço da mandioca.....	27
TABELA 8 - Valores para eficiência de conversão FDN, FDA e Açúcares Redutores .....	28
TABELA 9 - Valores para eficiência de conversão açúcares redutores e a concentração em mg/L.....	29
TABELA 9 - Modelos de regressão linear. ....	31
TABELA 10 - Variância dos coeficientes de determinação e o teste F .....	32

## LISTA DE ABREVIACÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS

' – Minuto

“ – Segundo

® - Marca Registrada

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica

BIG - Banco de Informações de Geração da Agência Nacional de Energia Elétrica

CH<sub>4</sub> – Metano

CO<sub>2</sub> – Dióxido de Carbono

F<sub>calculado</sub> – Valor para teste F calculado

FDA – Fibras Detergente Ácido

FDN – Fibras Detergente Neutro

F<sub>tabelado</sub> – Valor para teste F tabelado

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

kcal – Quilocalorias

Km – Quilometro

kWh – quilowatt-hora

mg.dm<sup>-3</sup> – Miligramas por decímetro cubico

MMA – Ministério do Meio Ambiente

MME - Ministério de Minas e Energias

MW – Megawatts

° - Graus

°C – Graus Celsius

PCH - Pequena Central Hidrelétrica

pH - Potencial hidrogeniônico

PROINFA - Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica

UFPR – Universidade Federal do Paraná

UTE – Usina Termelétrica

## 1. INTRODUÇÃO

A energia, e sua gama variada de formas, constituem fator indispensável à sobrevivência da espécie humana, e mais do que sobreviver, o homem procurou sempre evoluir, descobrindo fontes e formas alternativas de adaptação ao ambiente de acordo com as suas necessidades (ANEEL, 2002). Neste contexto, a energia é um insumo indispensável ao desenvolvimento de todas as sociedades, possui um caráter predominante e seletivo, pois fatores como potencial de geração de energia e demanda energética influenciam incisivamente no desenvolvimento social (FILHO & FREITAS, 2013).

A consciência de desenvolvimento sustentável permeia a nossa sociedade de maneira geral, sendo que alternativas que combinem fontes renováveis de energia e menores impactos ambientais são opções bastante atraentes para a produção energética, tendo amplo respaldo e aceitação pelos diversos segmentos da sociedade (LORA, 2002).

De acordo com a ANEEL (2002), o Brasil possui cerca de 8,5 milhões de quilômetros quadrados, mais de 7 mil quilômetros de litoral e condições edafoclimáticas extremamente favoráveis, possuindo um dos maiores e melhores potenciais energéticos do mundo. Além de reservas de combustíveis, os potenciais hidráulicos, da irradiação solar, da biomassa e da força dos ventos são suficientemente abundantes, passíveis de garantir a autossuficiência energética do país.

Enquanto as condições de disponibilidade energética são relativamente confortáveis, nas questões de demanda e suprimento, existem enormes descompassos e desafios para a sociedade brasileira, pois as atuais formas convencionais de suprimento energético não atendem às condições socioeconômicas da maior parte da população (ANEEL, 2002).

Portanto, é necessário buscar nas fontes renováveis, maneiras eficientes e compatíveis com as potencialidades energéticas e as necessidades socioeconômicas regionais. É preciso que essas fontes sejam aproveitadas valorizando as necessidades da sociedade local de acordo com o interesse comum, visando à minimização dos impactos negativos ao meio ambiente e à própria sociedade. Na eminência da necessidade de energias que atendam essas

características, existem fontes com potencial a ser explorado, mas que carecem de pesquisas científicas, investimentos tecnológicos e políticas de incentivo, como o biogás. O biogás é o nome dado à mistura de gases produzida por intermédio do processo de biodigestão anaeróbia da biomassa, com um conteúdo energético elevado semelhante ao gás natural.

Segundo Cassini *et al.* (2003), apesar de ser bem conhecido e dominado, o processo possui um passo limitante, representado pela hidrólise. Esta etapa consiste, de maneira em geral, na quebra, ruptura de moléculas orgânicas complexas, caracterizadas pelos polímeros de carboidratos, proteínas, lipídeos e suas combinações, convertendo-os em moléculas mais simples, ou seja, em seus monômeros, passíveis de assimilação e utilização pela célula microbiana. A degradação de substratos complexos possui uma série de gargalos, muito em funções da disponibilidade e da estrutura deste substrato.

Segundo Ramos *et al.*, (2008), no Brasil existe uma vasta biodiversidade e assim, uma grande variedade de resíduos agrícolas e agroindustriais que podem ser bioprocessados para trazer benefícios sócio-econômicos.

Com esta perspectiva promissora para utilização de biomassa como substrato para conversão em processos que visem obtenção energética, e diante dos gargalos existentes na etapa limitante do processo de biodigestão anaeróbia, o presente trabalho objetivou a sacarificação e despolimerização hidrolítica do bagaço da mandioca, com tratamento térmico e ácido, a fim de obter o maior percentual de conversão de polímeros complexos em seus monômeros.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. BIOMASSA

#### 2.1.1 - Conceitos e Definição

Com a capacidade de expansão promissora e uma série de condições favoráveis, várias oportunidades de investimento de longo prazo, surgem estimulando o cenário energético nacional. A estimativa do Ministério de Minas e Energia para o período 2008-2017 indica investimentos públicos e privados da ordem de R\$ 352 bilhões para a ampliação do parque energético nacional e outros R\$ 23 bilhões na expansão da produção e oferta de biocombustíveis, como por exemplo, em programas como o PROINFA - Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica (BRASIL, 2013).

Criado em 2002 pelo MME, o PROINFA tem o objetivo de desenvolver fontes alternativas e renováveis de energia para a produção de eletricidade, levando em conta características e potencialidades regionais e locais e investindo na redução de emissões de gases de efeito estufa (MME, 2013). No total o Programa prevê a implantação de 144 usinas, totalizando 3.299,40 MW (megawatts) de capacidade instalada, sendo 1.191,24 MW provenientes de 63 PCHs, 1.422,92 MW de 54 usinas eólicas, e 685,24 MW de 27 usinas a base de biomassa (BRASIL, 2013).

Do ponto de vista energético, pode ser considerada biomassa todo recurso renovável que provém de matéria orgânica - de origem vegetal ou animal - tendo por objetivo principal a produção de energia (ANEEL, 2002; MMA, 2013). Configura uma forma indireta de aproveitamento da luz solar, em que ocorre a conversão da radiação solar em energia química por meio da fotossíntese, base dos processos biológicos de todos os seres vivos (LARSON *et al.*, 2001).

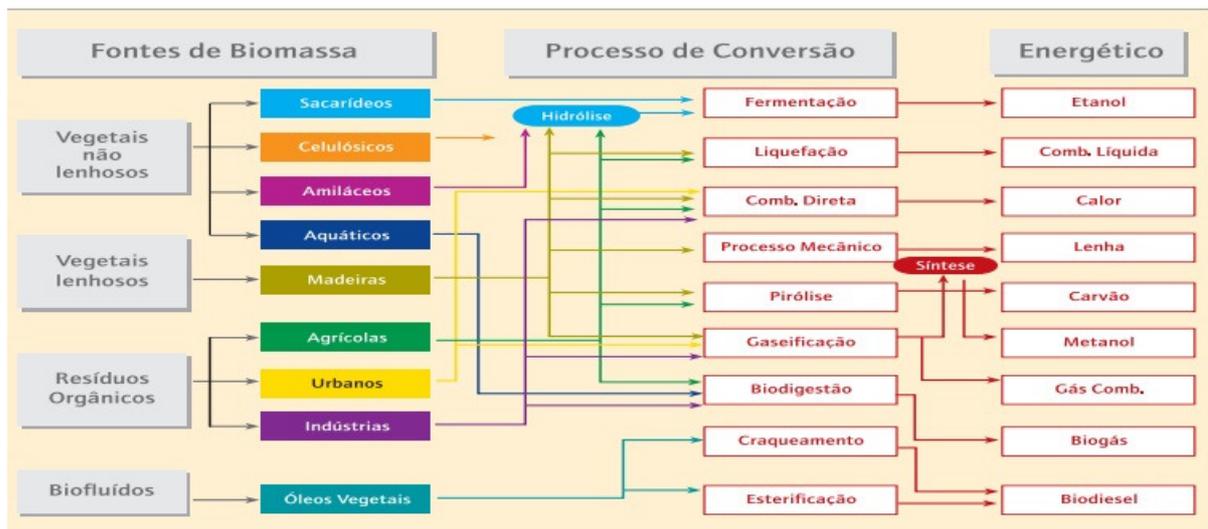
#### 2.1.2 – Aproveitamento da Biomassa

O setor elétrico brasileiro, e sua atual conformação – crescimento da demanda, escassez de oferta e restrições financeiras, socioeconômicas e ambientais à expansão do sistema – indicam que o suprimento futuro de energia elétrica exigirá maior aproveitamento de fontes alternativas, como a biomassa. Uma das principais vantagens da biomassa é que, embora de eficiência reduzida, seu

aproveitamento pode ser feito diretamente, através da combustão em fornos, caldeiras, etc (ANEEL, 2002).

Para aumentar a eficiência do processo e reduzir impactos socioambientais, tem-se desenvolvido e aperfeiçoado tecnologias de conversão eficiente. O aproveitamento da biomassa pode ser feito através da combustão direta (com ou sem processos físicos de secagem, classificação, compressão, corte/quebra etc.), processos termoquímicos (gaseificação, pirólise, liquefação e transesterificação) ou processos biológicos (digestão anaeróbia e fermentação).

A Figura 1 apresenta os principais processos de conversão da biomassa em energéticos, segundo dados da ANEEL (2002), elaborado a partir de estudos do MME– Ministério de Minas e Energias (1982).



**FIGURA 1** - Principais processos de conversão da biomassa em energéticos.  
Fonte: adaptado ANEEL (2002).

As principais tecnologias de aproveitamento energético da biomassa são descritas a seguir, segundo os autores Sanchez *et al.*, (1997); Ramage & Scurlock, (1996); Luengo & Bezzon, (1997); Ribeiro *et al.*, (2001), e ainda tomando por base o Atlas da Energia Elétrica no Brasil, desenvolvido pela ANEEL (2002), baseado em estudos e pesquisas do MME (1982).

Combustão direta: combustão é a transformação da energia química dos combustíveis em calor, através das reações dos elementos constituintes com o oxigênio fornecido. Para fins energéticos, a combustão direta ocorre essencialmente em fogões (cocção de alimentos), fornos (metalurgia etc.) e caldeiras (geração de vapor etc.). Embora muito prático e, às vezes, conveniente, o processo de

combustão direta é normalmente muito ineficiente. Outro problema da combustão direta é a alta umidade (20% ou mais no caso da lenha) e a baixa densidade energética do combustível (lenha, palha, resíduos etc.), o que dificulta o seu armazenamento e transporte.

**Gaseificação:** como o próprio termo indica, é um processo de conversão de combustíveis sólidos em gasosos, através de reações termoquímicas, envolvendo vapor quente e ar, ou oxigênio, em quantidades inferiores à estequiométrica (mínimo teórico para a combustão). Há vários tipos de gaseificadores, com grandes diferenças de temperatura e/ou pressão. Os mais comuns são os reatores de leito fixo e de leito fluidizado. O gás resultante é uma mistura de monóxido de carbono, hidrogênio, metano, dióxido de carbono e nitrogênio, cujas proporções variam de acordo com as condições do processo, particularmente se é ar ou oxigênio que está sendo usado na oxidação.

**Pirólise:** a pirólise ou carbonização é o mais simples e mais antigo processo de conversão de um combustível (normalmente lenha) em outro de melhor qualidade e conteúdo energético (carvão essencialmente). O processo consiste em aquecer o material original (normalmente entre 300° C e 500 ° C), na "quase ausência" de ar, até que o material volátil seja retirado. O principal produto final (carvão) tem uma densidade energética duas vezes maior do que aquela do material de origem e queima em temperaturas muito mais elevadas. Além de gás combustível, a pirólise produz alcatrão e ácido piro-lenhoso.

**Digestão anaeróbia:** a digestão anaeróbia, assim como a pirólise, ocorre na ausência de ar; mas, nesse caso, o processo consiste na decomposição do material pela ação de bactérias (micro-organismos acidogênicos e metanogênicos). Trata-se de um processo simples, que ocorre naturalmente com quase todos os compostos orgânicos. O tratamento e o aproveitamento energético de dejetos orgânicos (esterco animal, resíduos industriais, etc.) podem ser feitos através da digestão anaeróbia em biodigestores, onde o processo é favorecido pela umidade e aquecimento. O aquecimento é provocado pela própria ação das bactérias, mas, em regiões ou épocas de frio, pode ser necessário calor adicional, visto que a temperatura deve ser de pelo menos 35° C. Em termos energéticos, o produto final é o biogás, composto essencialmente por metano (50% a 75%) e dióxido de carbono. Seu conteúdo energético gira em torno de 5.500 kcal por metro cúbico. O efluente gerado pelo processo pode ser usado como fertilizante.

Fermentação: fermentação é um processo biológico anaeróbio, em que os açúcares de plantas como a batata, o milho, a beterraba e, principalmente, a cana-de-açúcar, são convertidos em álcool, por meio da ação de micro-organismos (usualmente leveduras). Em termos energéticos, o produto final, o álcool, é composto por etanol e, em menor proporção, metanol, e pode ser usado como combustível (puro ou adicionado à gasolina – cerca de 20%) em motores de combustão interna.

Transesterificação: transesterificação é um processo químico que consiste da reação de óleos vegetais com um produto intermediário ativo (metóxido ou etóxido), oriundo da reação entre álcoois (metanol ou etanol) e uma base (hidróxido de sódio ou de potássio). Os produtos dessa reação química são a glicerina e uma mistura de ésteres etílicos ou metílicos (biodiesel). O biodiesel tem características físico-químicas muito semelhantes às do óleo diesel e, portanto, pode ser usado em motores de combustão interna, de uso veicular ou estacionário.

### 2.1.3– Panorama Nacional da Biomassa

De acordo com o Banco de Informações de Geração da Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL, em novembro de 2008 existiam 302 termelétricas movidas à biomassa no país, que correspondem a um total de 5,2 mil MW instalados. Do total de usinas relacionadas, 13 são abastecidas por licor negro (resíduo da celulose) com potência total de 944 MW; 27 por madeira (232 MW); 3 por biogás (45 MW); 4 por casca de arroz (21 MW) e 252 por bagaço de cana (4.000 MW). (ANEEL, 2008) Em 2013, esse número aumentou para 458 termelétricas, sendo 15 unidades abastecidas por licor negro (1.304 MW), 46 abastecidas por madeira (411 MW), 18 abastecidas por biogás (74 MW), 9 por casca de arroz (36 MW) e 369 abastecida por bagaço de cana (8.922 MW), correspondendo a um total de 10,7 mil MW, e segundo dados do BIG, responsáveis por 8,14 % do total de geração de energia no país (ANEEL, 2013).

Uma das características das usinas termelétricas é o pequeno porte com potência instalada de até 60 MW, o que favorece a instalação nos locais em que a demanda o faz necessário. Para 2020, os estudos do Plano Decenal de Expansão de Energia do Ministério de Minas e Energia mostram que a biomassa deve passar de 35% de participação na matriz atingindo 20,1 mil MW de capacidade instalada, respondendo por 11% da capacidade instalada total (MME, 2012).

Algumas fontes de biomassa demonstram incrível potencial e já se destacam no cenário nacional energético, como é o caso do bagaço da cana-de-açúcar, as usinas típicas de processamento de cana-de-açúcar (UTE), durante o período da safra, são autossuficientes em produção de energia elétrica, a partir do uso do bagaço de cana como combustível alimentador das caldeiras térmicas utilizadas na fabricação de açúcar e etanol (FILHO & FREITAS, 2013). Em média, cada tonelada de cana processada requer cerca de 12 kWh de energia elétrica, o que pode ser gerado pelos próprios resíduos da cana (palha, bagaço, vinhoto etc.). Os custos de geração já são competitivos com os do sistema convencional de suprimento, o que possibilita a autossuficiência do setor em termos de suprimento energético (ANEEL, 2002).

Se por um lado, o bagaço de cana ocupa posição de prestígio no cenário nacional energético da biomassa, existem outras fontes com potencial a ser explorado, mas que carecem de pesquisas científicas, investimentos tecnológicos e políticas de incentivo, como o biogás.

## 2.2 - BIOGÁS

### 2.2.1 – Conceitos e Definição.

O biogás é o nome dado à mistura de gases produzidas por intermédio de processo fermentativo da biomassa, com um conteúdo energético elevado semelhante ao gás natural, composto, principalmente, por hidrocarbonetos de cadeia curta e linear, como o metano, em maior quantidade, e outros gases, em menor quantidade, a proporção dos gases é uma variável influenciada pelo resíduo utilizado e pelas condições do reator, sendo considerado um combustível gasoso que pode ser utilizado para geração de energia elétrica, térmica ou mecânica (PIERRE & DORIA, 1995; CASSINI *et al.*, 2003).

A produção de biogás se dá através do processo de digestão anaeróbia, também conhecida como biometanização, consiste em um processo fermentativo microbiano de flora mista, ou seja, uma cultura mista de micro-organismos que, na ausência de oxigênio livre, metaboliza materiais orgânicos complexos, tais como carboidratos, lipídios e proteínas, convertendo esta matéria orgânica em gases, compostos predominantemente de metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (BARANA, 2000).

A transformação da matéria orgânica em diversas substâncias químicas, no decurso da fermentação anaeróbica, processa-se através de uma cadeia de degradações sucessivas devidas a diferentes tipos de bactérias. A atividade enzimática das bactérias depende intimamente da temperatura, variando de espécie para espécie existindo sempre uma temperatura ótima. Ela é fraca a 10°C e nula acima dos 65°C. A faixa dos 20°C a 45°C corresponde à fase mesófila, enquanto que entre os 50°C e os 65°C, temos a fase termófila. A opção por uma temperatura ótima de trabalho terá de resultar do compromisso entre o volume de gás a produzir, o grau de fermentação e o tempo de retenção. Na fase mesófila, as variações de temperatura são aceitáveis desde que não sejam bruscas. O mesmo não acontece com a fase termófila, onde as variações não são aconselháveis, todavia, ela permite cargas mais elevadas e um tempo de retenção menor, com maiores taxas de produção de gás.

O biogás, apesar de ser constituído principalmente de metano, apresenta uma composição mista variável, sendo que em média os valores são: metano (CH<sub>4</sub>) 50 a 75 %, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) 25 a 40 %, hidrogênio (H<sub>2</sub>) 1 a 3 %, nitrogênio (N<sub>2</sub>) 0.5 a 2.5 %, oxigênio (O<sub>2</sub>) 0.1 a 1 %, sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) 0.1 a 0.5 %, amoníaco (NH<sub>3</sub>) 0.1 a 0.5 %, monóxido de carbono (CO) 0 a 0.1 % e água (H<sub>2</sub>O) (BROEK, 1996; MOURA; 2011).

Sua eficiência energética é estabelecida em 1m<sup>3</sup> de biogás por Kcal produzido, sendo que 1m<sup>3</sup> de biogás produzido equivale a 5.500 kcal, e segundo Moura (2011), apresenta outras equivalências, definidas em: 1,7 m<sup>3</sup> de metano; 1,5 m<sup>3</sup> de gás de cidade; 0,8 L de gasolina; 1,3 L de álcool; 2 kg de carbonato de cálcio; 0,7 L de gasóleo; 7 kw/h de eletricidade; 2,7 kg de madeira; 1,4 kg de carvão de madeira; 0,2 m<sup>3</sup> de butano; 0,25 m<sup>3</sup> de propano.

### 2.2.2 – Cenário Energético Nacional do Biogás

O tratamento e o aproveitamento energético de dejetos orgânicos (esterco animal, resíduos industriais, etc.) podem ser feitos através da digestão anaeróbia em biodigestores, onde o processo é favorecido pela umidade e aquecimento. Em termos energéticos, o produto final é o biogás, composto essencialmente por metano (50% a 75%) e dióxido de carbono. Seu conteúdo energético gira em torno de 5.500 kcal/m<sup>3</sup>. O efluente gerado pelo processo pode ser usado como fertilizante (ANEEL, 2002).

Segundo Chambers & Potter (2002), a aplicação da digestão anaeróbia na América do Norte encontra-se, predominantemente, nos domínios da estabilização do lodo do esgoto urbano e no tratamento anaeróbio de efluentes industriais e agropecuários.

No Brasil, os biodigestores rurais vêm sendo utilizados, principalmente, para saneamento rural. O desenvolvimento de tecnologias para o tratamento e utilização dos resíduos é o grande desafio para as regiões com alta concentração de produção pecuária, em especial suínos e aves. De um lado a pressão pelo aumento do número de animais em pequenas áreas de produção, e pelo aumento da produtividade e, do outro, que esse aumento não provoque a destruição do meio ambiente. A restrição de espaço e a necessidade de atender cada vez mais as demandas de energia e água de boa qualidade e alimentos, têm colocado alguns paradigmas a serem vencidos, os quais se relacionam principalmente à questão ambiental e a disponibilidade de energia. Salienta-se, porém, que apesar das perspectivas favoráveis, a utilização de biodigestores em propriedades rurais não foi bem difundida, devido à falta de conhecimento e de informação tecnológica ao seu respeito (OLIVEIRA, 2007).

De acordo com Oliveira (2004), a geração de energia elétrica, com o uso de biogás como combustível, pode ser dividida nas seguintes tecnologias disponíveis no momento: Conjunto Gerador de Eletricidade – Consiste em um motor de combustão interna ciclo Otto (álcool, gasolina ou diesel) adaptado para o uso do biogás como combustível, acoplado a um gerador de eletricidade, independente da rede de energia elétrica da concessionária local e Conjunto Gerador Economizador de Eletricidade – Consiste em um motor de combustão interna ciclo Otto (álcool, gasolina ou diesel) adaptado para o uso do biogás como combustível, acoplado a um motor assíncrono, 2 ou 4 polos, que passa a gerar energia ao ser conectado à rede de energia elétrica da concessionária local.

## 2.3 - DIGESTÃO ANAERÓBIA

### 2.3.1 – Conceitos e Definição

O processo de digestão anaeróbia, também conhecida como biometanização, consiste em um processo fermentativo microbiano de flora mista, ou seja, uma cultura mista de micro-organismos que, na ausência de oxigênio livre, metaboliza

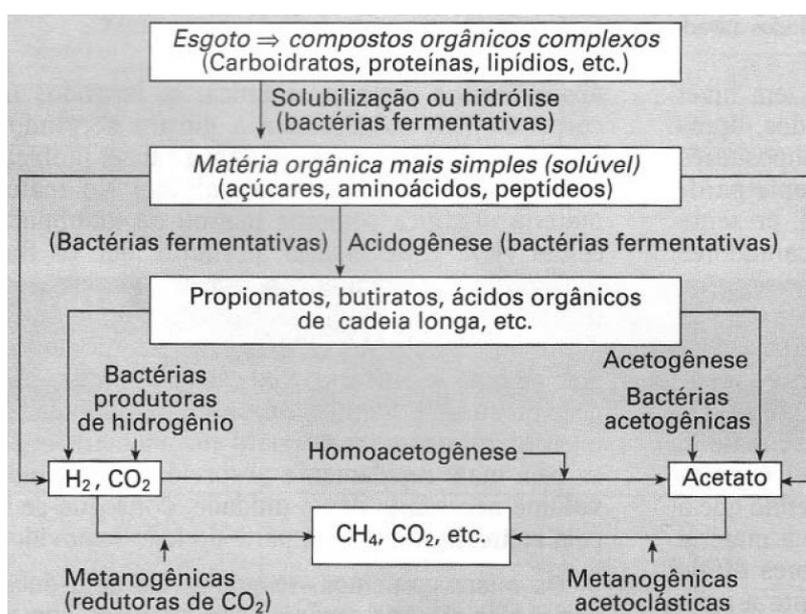
materiais orgânicos complexos, tais como carboidratos, lipídios e proteínas, convertendo esta matéria orgânica em gases, compostos predominantemente de metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) (BARANA, 2000).

Pode ser considerado como um ecossistema onde diversos grupos de micro-organismos trabalham interativamente na conversão da matéria orgânica complexa em compostos mais simples. Ocorre devido a interações simbióticas de populações microbianas distintas tanto quanto as exigências nutricionais como na fisiologia onde o produto de um grupo é substrato de outro (OLIVEIRA, 2007).

Os grupos bacterianos envolvidos no processo estão misturados e esta diversidade depende basicamente do tipo de matéria orgânica adicionada ao digestor. As bactérias formadoras de ácidos são bastante resistentes e capazes de suportar súbitas mudanças das condições externas e de alimentação, ao contrário das bactérias metanogênicas, bastantes susceptíveis a alterações nas condições (PINTO, 1999).

### 2.3.2 – Processo de Digestão Anaeróbia

O processo da digestão anaeróbia é composto por diversas etapas sequenciais promovidas por bactérias específicas, e resume-se basicamente em quatro etapas diferentes, no processo global de conversão demonstrado na Figura 2.



**FIGURA 2** - Fluxograma do processo de digestão anaeróbia  
Fonte: CASSINI *et al* (2003).

O processo é descrito a seguir, de acordo com os autores Souza (1984); Nogueira (1986); Barana (2000); e Oliveira (2007).

A hidrólise é a primeira etapa do processo de digestão anaeróbia, e consiste na ação de bactérias fermentativas, denominadas hidrolíticas que por não serem capazes de assimilar os materiais complexos, como proteínas, polissacarídeos e gorduras, excretam enzimas extracelulares (exoenzimas), que irão atuar na degradação de compostos até se tomarem compostos mais simples, solúveis em água, podendo atravessar a parede celular das bactérias.

Já na acidogênese, os produtos solúveis provenientes da hidrólise são absorvidos pelas células de bactérias fermentativas e metabolizados para compostos mais simples, e são excretados. Os produtos formados são ácidos graxos voláteis, álcoois, aldeídos, ácido láctico, gás carbônico, biohidrogênio, amônia, sulfeto de hidrogênio, além de novas células. Este processo é realizado por um grupo diversificado de bactérias, das quais a maioria é anaeróbia estrita, ou seja, a presença e oxidantes como o oxigênio ou o nitrato é tóxica. Há sempre a presença de bactérias que usam o oxigênio disponível, sendo de suma importância para a remoção de todo o oxigênio presente no sistema. Os ácidos graxos de baixo peso molecular são denominados ácidos voláteis porque podem ser destilados a pressão atmosférica, é a partir deles que a maior parte do metano é produzida.

A seguinte etapa denomina-se acetogênese, onde as bactérias acetogênicas convertem os produtos da acidogênese em acetato, biohidrogênio e gás carbônico, que consistem em substrato para os micro-organismos metanogênicos, que constituem um grupo metabólico intermediário.

Na etapa final da digestão anaeróbia, os compostos orgânicos são transformados em metano e gás carbônico, realizado pelas arqueas metanogênicas, as quais são estritamente anaeróbias e dependem do substrato fornecido pelas acidogênicas, configurando, portanto uma interação comensal. Estes micro-organismos utilizam apenas um limitado número de substratos, que compreendem ácido acético, hidrogênio, dióxido de carbono, ácido fórmico metanol, metilaminas e monóxido de carbono.

### 2.3.3 – Fatores que influenciam o processo

Segundo Barana (2000), tendo como objetivo a transformação em biogás da maior quantidade possível de matéria orgânica contida no substrato, um sistema de

digestão anaeróbia deve trabalhar dentro de estreitos limites operacionais, que o tornam vulnerável a desequilíbrios provocados por variações que afetam diretamente as arqueas metanogênicas. Estas são facilmente inibidas por agentes químicos, variações de temperaturas, concentração do substrato na fonte de carbono e adjuntos, de modo que um sistema que pretenda controlar este processo deve eleger certas variáveis de controle e a manutenção constante de outras, considerando-se a estratégia a ser aplicada.

Um aumento da taxa de alimentação num processo contínuo de digestão anaeróbia, já estabilizado, provocará um aumento da concentração de ácidos voláteis, hidrogênio molecular e dióxido de carbono no reator acidogênico. O desequilíbrio produzido, reflete na queda do valor de pH e conseqüente diminuição do efeito tampão de carbonatos, que tendem a desaparecer em soluções com pH menor que 4,0. Esta taxa por sua vez afeta a atividade das bactérias hidrolíticas que, neste processo, hidrolisam os oligossacarídeos presentes no substrato em açúcares menores, disponibilizando-os às bactérias acidogênicas.

Como conseqüência, num primeiro momento observa-se um aumento da concentração de ácidos orgânicos, seguido de um consistente decréscimo desta concentração devido à diminuta atividade microbiana. A correção para um desequilíbrio como este, seria a adição de substâncias de reações básicas para aumentar o pH e tamponar o meio de fermentação (PULLAMMANAPPALLIL *et al.*, 1991).

De acordo com Lema (1981), na degradação de muitos compostos poliméricos há possibilidades da etapa hidrolítica ser mais lenta que as demais etapas, sendo esta a limitante do processo. A hidrólise de polímeros geralmente ocorre de forma lenta, sendo afetadas por vários fatores, como temperatura, tempo de retenção hidráulica, composição do substrato, pH, entre outros. O processo de digestão de substratos complexos tem a condição de etapa limitante, em função da disponibilidade e estrutura do substrato em questão (CASSINI *et al.*, 2001).

## 2.4 – HIDRÓLISE

### 2.4.1 – Conceitos e Definição

A hidrólise pode ser definida como uma reação de alteração envolvendo fluido aquoso com íons de hidrogênio ( $H^+$ ) ou de hidroxila ( $OH^-$ ) substituindo íons que são

liberados para a solução. Determinada substância quebra-se em pedaços e essas moléculas novas complementam suas ligações químicas com os grupamentos  $H^+$  e  $OH^-$ , resultantes da quebra da ligação química que ocorre em várias moléculas de água (BARANA, 2000).

Citando o processo de digestão anaeróbia, em sua fase de hidrólise, polímeros complexos (polissacáridos, proteínas e lipídeos) são convertidos, despolimerizados em compostos de baixo peso molecular (oligossacarídeos e monossacáridos; peptídeos e aminoácidos; ácidos gordos e glicerol; ácido acético,  $CO_2$  e  $H_2$ ; compostos mais simples, que possam ser assimilados pelos microorganismos. Nesse processo também ocorre à transformação do material orgânico particulado em compostos dissolvidos de menor massa molecular. O processo requer a interferência das chamadas exoenzimas que são excretadas pelas bactérias. As proteínas são degradadas através de atividade de proteases e (poli)peptidases para formarem aminoácidos, os carboidratos (polissacarídeos) são hidrolisados em monossacarídeos; enquanto os lipídios se transformam em ácidos graxos de cadeia longa e glicerina (LAMAISON, 2009).

#### 2.4.2 – Processos hidrolíticos

São raros os casos em que a água, por si mesmo, sem outra ajuda, pode realizar uma hidrólise completa. Neste caso, para que a reação seja rápida e completa é necessário operar a temperaturas e pressões elevadas, com a indispensável utilização de um agente acelerador (LAMAISON, 2009).

Com a finalidade de otimizar os processos hidrolíticos, muitas vezes a condução do ensaio é aliada a tratamento hidrotérmico utilizando temperaturas que chegam até  $220^\circ C$  e adicionado um agente acelerador, objetivando a solubilização de polímeros complexos, como o amido. Os agentes aceleradores mais importantes são os álcalis, ácidos e enzimas hidrolizantes (SURMELY *et al.*, 2003).

Um exemplo de substrato composto por polímeros complexos, é o resíduo da obtenção de amido de mandioca (*Manihotesculenta Crantz*), o bagaço, também conhecido como farelo ou massa, que pode ser parcialmente hidrolisado com a conversão do amido e fibras em açúcares fermentescíveis. Os processos conhecidos para obtenção desses açúcares incluem o tratamento hidrolítico com ácidos ou com enzimas (FREITAS *et al.*, 2011).

A hidrólise ácida apresenta vantagens em relação ao tratamento enzimático

quando se compara a eficiência na recuperação de açúcar redutor, com os custos de operação, sendo este método escolhido para realização dos ensaios hidrolíticos do presente trabalho. Sendo que a hidrólise ácida necessita de um menor tempo de reação, bem como de menores gastos com produtos químicos e energia do que a hidrólise enzimática (LAMAISON, 2009).

## 2.5 – SUBSTRATO AMILÁCEO

### 2.5.1 – Conceitos e definição

Segundo Ramos *et al.* (2008), no Brasil existe uma vasta biodiversidade e assim, uma grande variedade de resíduos agrícolas e agroindustriais que podem ser bioprocessados para trazer benefícios sócio-econômicos. De maneira geral, no processamento agroindustrial há geração de resíduos que podem causar impacto ambiental. Devido a isso, as indústrias responsáveis por esses resíduos procuram torná-los subprodutos, muitas vezes chamados de co-produtos (CABELLO & SAITO, 2006).

Um exemplo é o resíduo da obtenção de amido de mandioca, o bagaço, também conhecido como farelo ou massa, que pode ser parcialmente hidrolisado com a conversão do amido e da celulose em açúcares fermentescíveis. O processamento de mandioca para obtenção de amido é uma importante atividade econômica em diversos países tropicais, com destaque para o Brasil e a Tailândia. No Brasil, a produção de amido de mandioca se concentra nos estados do Paraná e Mato Grosso do Sul, com algumas indústrias também em São Paulo, Santa Catarina, Minas Gerais e Ceará (FELIPE & ALVES, 2005).

Segundo Hizukuri (1996), citado por Santana (2007), o amido é o maior polissacarídeo de reserva das plantas e o segundo mais abundante depois da celulose, e pode ser obtido puramente por processos simples, a partir de partes das plantas como sementes, caules e raízes. A fórmula geral do amido é  $C_6H_{10}O_5$  e possui dois tipos de polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina, sendo que as unidades de glicose estão ligadas entre si pelos carbonos  $C_1 - C_4$  e  $C_1 - C_6$ , através de oxigênio, formando ligações glicosídicas (SURMELY *et al.*, 2003; SANTANA, 2007).

Entre as peculiaridades deste polissacarídeo, está à diferença entre as moléculas que o compõe, a amilose além de apresentar estrutura linear, é mais

hidrossolúvel que a amilopectina, a qual se apresenta altamente ramificada, tornando-se possível a separação destes componentes após aquecimento.

Desta forma, quando uma solução de amido é tratada com ácido à quente, ocorrem sucessivas hidrólises até que suas moléculas sejam convertidas totalmente em sua molécula fundamental, a glicose. Durante esse processo, são encontrados como produtos intermediários dextrinas e oligossacarídeos.

Durante o processamento da mandioca, além do amido, obtido em rendimentos que variam de 20 a 30 % (m/m), resta uma importante quantidade de efluente, chamado de manipueira, e o bagaço, que quando seco apresenta teores de amido superiores a 50 % (m/m) e também elevada concentração de fibras. O termo “fibras” abrange uma grande variedade de substâncias com diferentes propriedades físicas, químicas e fisiológicas.

## 2.6 - CULTURA DA MANDIOCA (*Manihotesculenta Crant*)

Originária do continente americano, provavelmente do Brasil Central, a mandioca, é uma planta heliófila, perene, arbustiva, pertencente à família das euforbiáceas, é bem tolerante a seca e possui ampla adaptação as mais variadas condições de clima e solo, sendo amplamente difundida por todo o território nacional (LORENZI, 1993 *et al.*).

A mandioca é um dos cultivos tropicais de maior eficiência biológica, convertendo a maior quantidade de energia solar em carboidratos, por unidade de área, possuindo assim, excelentes qualidades nutritivas para alimentação animal (CEREDA, 1994). A planta, aproveitada de forma integral, é uma excelente forragem, rica em proteína, carboidratos, vitaminas e minerais, tanto as raízes, como a folhagem da mandioca são produtos primários da planta que podem ser usados na nutrição animal (LORENZI, 1993 *et al.*). Além dos derivados primários existem outros que têm bom potencial como alimento para animais, especialmente os subprodutos do processo de industrialização.

Segundo o IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2009), a composição química média de 100g da parte comestível da mandioca crua, ou seja, da raiz, é basicamente constituída de fibras alimentares e água, como verifica-se na Tabela 1.

**TABELA 1** - Composição química da *Manihotesculenta Crantz* crua (100g)

<b>Composição</b>	<b>Quantidade</b>
Energia	125,00 (Kcal)
Proteína	0,60 (g)
Lipídeos totais	0,30 (g)
Fibra alimentar total	30,10 (g)
Carboidrato	1,60 (g)
Cálcio	19 (mg)
Magnésio	27 (mg)
Manganês	0,06 (mg)
Fósforo	22 (mg)
Ferro	0,1 (mg)
Sódio	1 (mg)
Potássio	100 (mg)
Cobre	0,01 (mg)
Zinco	0,2 (mg)
Vitamina C	11,10 (mg)
Água	62,0 (g)

Fonte: Tabela de composição de alimentos (IBGE, 2009)

Segundo dados dos indicadores do levantamento sistemático de produção agrícola do IBGE (2013), a produção nacional de mandioca em 2012 foi de 23,4 milhões de toneladas.

No processamento de mandioca, a tecnologia não se desenvolveu completamente e melhorias são fundamentais, pois há geração de resíduos que ainda não se constituem em subprodutos ou co-produtos, sendo descartados de forma inapropriada – os líquidos são simplesmente enviados ao sistema de tratamento de efluentes e os sólidos, muitas vezes, doados para alimentação animal ou para serem utilizados como fertilizantes a fazendeiros vizinhos às unidades de processamento.

## 2.7 – RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DA *Manihotesculenta Crantz*

### 2.7.1 - Manipueira

Os principais tipos de processamento de raízes de mandioca no Brasil resumem a fabricação de farinha e a extração de fécula, e geram resíduos sólidos e líquidos. Um dos resíduos gerados no processamento da mandioca é a manipueira, um líquido de coloração amarelada, de constituição da raiz, extraído no processo físico de prensagem da massa ralada, na confecção da farinha (CEREDA, 1994).

Um grande problema enfrentado pelas indústrias produtoras de farinha de mandioca é o destino da manipueira, resíduo líquido gerado na proporção de 300L/ton de raiz processada (BARANA & CEREDA, 2000). Poluente devido à alta carga orgânica e tóxico pela presença do glicosídeo cianogênico linamarina, potencialmente hidrolisável a cianeto, constitui-se passível de tratamento por biodigestão anaeróbia (BARANA, 2000; RIBAS & BARANA 2003).

Os componentes, e respectivas qualidades presentes no resíduo variam muito devido a fatores como a idade da planta, tempo após a colheita, tipo e ajuste de equipamentos industriais (CEREDA, 1996). Na Tabela 2 verifica-se a composição química média da manipueira.

**TABELA 2** - Composição química média da manipueira

<b>Parâmetros</b>	<b>Efluente Bruto</b>
Nitrogênio total	32,4 mg.dm <sup>-3</sup>
Condutividade elétrica	1,46 dS.u <sup>-1</sup>
Carbono orgânico	7,73 g.dm <sup>-3</sup>
pH	4,8
Cianeto	12,0 mg.dm <sup>-3</sup>
DBO	6.210 mg.dm <sup>-3</sup>
DQO	14.700 mg.dm <sup>-3</sup>
Oxigênio dissolvido	0,0 mg.dm <sup>-3</sup>

Fonte: SILVA et al., (2005) adaptado.

### 2.7.2 – Bagaço

O bagaço, farelo, massa ou fécula, caracteriza-se como material fibroso da raiz, contendo parte da fécula que não foi possível extrair no processamento. Segundo Cereda (1996), a composição média dos farelos é: 85% de umidade inicial e 75% de amido, 15% de fibras, 1,6% de cinzas, 2 % de proteína, 1 % de açúcares e 0,8 % de matéria graxa expressos na base seca. Os teores de pH e acidez são bastantes variáveis devido a fermentações naturais do resíduo úmido.

O bagaço quando é apenas descartado, representa um desperdício de matéria prima. Devido à grande capacidade de retenção de água do material fibroso-amiláceo, o processo de secagem e o transporte se tornam caros. Não há atualmente, um processo empregado em grande escala pelas empresas processadoras de amido de mandioca no Brasil que seja amplamente aceito como viável do ponto de vista econômico. O teor de umidade do bagaço que sai do processo é frequentemente superior a 80 % (m/m), dificultando a logística de transporte e armazenamento, pois além do volume, o material é altamente perecível.

Com relação ao bagaço, para cada tonelada de raiz são gerados 929 kg do resíduo. Considerando-se uma produção de 200 t dia<sup>-1</sup>, são gerados cerca de 5.571 t mês<sup>-1</sup> de resíduo e 33.429 t em seis meses de produção, período correspondente à seca, cuja produção é mais elevada. Na secagem do bagaço para a obtenção de um produto final com 12% de umidade, é possível obter 251 kg de bagaço para cada tonelada de mandioca (LEONEL, 2001).

Visando diminuição dos custos nos processos de agroindustrialização de matérias-primas vegetais, investigações têm sido realizadas para a transformação de resíduos em subprodutos e, deste modo, agregar valor ao sistema como um todo. Além disso, a utilização de resíduos agroindustriais é um meio para solucionar o problema ambiental (CEREDA, 1996).

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. SUBSTRATO

O substrato utilizado para realizar os ensaios hidrolíticos e análises químicas pertinentes, bagaço de mandioca, foi coletado em uma indústria amidonaria localizada na latitude  $-24^{\circ} 11' 52.95''$  e longitude  $-53^{\circ} 59' 13.59''$ , PR – 364, km 2,9 na cidade de Terra Roxa- PR, a qual produz amido modificado como suplemento na fabricação de papel. A Figura 3 apresenta a localização da indústria, segundo o Google Maps ® (2013).



**FIGURA 3** – Localização da indústria amidonaria  
Fonte: Google Maps ®, 2013

A coleta foi realizada durante horário de processamento da matéria – prima mandioca, em pleno funcionamento dos equipamentos, afim de não causar prejuízo e nem afetar a produção e a rotina da indústria. As amostras foram armazenadas até o momento das análises e ensaios à temperatura de  $-18^{\circ}\text{C}$ , em um congelador horizontal pertencente ao Laboratório de Química Analítica e Análises Ambientais da Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina, localizado na latitude  $-24^{\circ} 17' 40.16''$  e longitude  $-53^{\circ} 50' 35.91''$ , sito à Rua Pioneiro, n.º 2153, Jardim Dallas, no município de Palotina, estado do Paraná, onde também foram realizados os ensaios

de hidrólise e análises pertinentes. A Figura 4 mostra o resíduo coletado in natura.



**FIGURA 4** - Substrato coletado: Bagaço da *Manihot esculenta* Crantz

### 3.2 – CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO E AVALIAÇÃO DA HIDRÓLISE

O bagaço de mandioca foi caracterizado de acordo com metodologias do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2005) sendo os parâmetros analisados pH, condutividade, nitrogênio amoniacal, sólidos totais, fixos e voláteis, além de FDN – Fibra Detergente Neutro, FDA – Fibra Detergente Ácido, por metodologia descrita nos métodos analíticos do compêndio brasileiro de alimentação animal (1998), e açúcares redutores segundo o protocolo Embrapa método de somogy-nelson adaptado (2013).

### 3.3 – MATERIAIS UTILIZADOS

Para os ensaios de hidrólise, foram preparadas soluções de ácido sulfúrico nas concentrações de 0,5 M; 0,10 M e 0,15 M; de acordo com a metodologia padrão descrita por Morita (1987). Nas análises de fibras, foram preparados os reagentes FDN e FDA em concordância o protocolo do Compêndio Brasileiro de Alimentação Animal (1998). Para as análises de açúcar redutor foram preparadas as soluções SN

(Somogy e Nelson) 1 e 2, de acordo com o protocolo Emprapa (2013), método de Somogy e Nelson adaptado.

Foram utilizados diversos equipamentos, especificados na Tabela 3.

**TABELA 3** - Especificações e detalhamento dos equipamentos utilizados

<b>Equipamento</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>	<b>Análise</b>
Autoclave	Phoenyx Luterco®	Vertical AV	Ensaio hidrolítico
Balança analítica	Shimadzu®		Pesagens em geral
Condutivímetro	Tecnopon®	NT – CVM	Condutividade elétrica
Destilador de nitrogênio	Tecnal®	TE – 0363	Nitrogênio amoniacal
Espectrofotômetro	Nova®	1.600 UV	Açúcar redutor
Estufa com Circulação e Renovação de Ar	Solab®	SL 102	Secagens em geral
Medidor de pH	Tecnopon®	mPA210	Potencial hidrogeniônico

### 3.4 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.4.1 – Planejamento dos ensaios hidrolíticos ácidos

O tratamento central foi estabelecido após apurada revisão bibliográfica, onde trabalhos semelhantes apresentaram em seus melhores resultados, tratamentos semelhantes ao adotado como ponto central. A Tabela 4 apresenta os principais autores e respectivos trabalhos com os tratamentos utilizados.

**TABELA 4** - Tratamentos adotados por autores em trabalhos semelhantes

<b>Autor</b>	<b>Tratamento Utilizado</b>
Adenise Lorenci Woiciechowski	HCL 1%; 10 min; 120 °C
Luiz Carlos Gonçalves Filho	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 1%; 30 min; 120 °C
Regina Estevam Alves	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M; 60 min; 120 °C
S. Gaewchingduang and P. Pengthemkeerati	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M; 60 min; 120 °C

Os ensaios de hidrólise ácida seguiram um delineamento experimental fatorial, sendo as variáveis independentes Temperatura (T °C), tempo de hidrólise

(TH) e concentração de ácido (CA). Foram realizados  $2^n = 2^3 = 8$  tratamentos, sendo  $n$  o número de variáveis, cada qual em dois níveis, codificados como +1 e -1; e um tratamento central repetido 4 vezes, onde os fatores estão todos em um nível médio, codificado como zero, totalizando 12 experimentos.

Na Tabela 5, são apresentados os valores codificados e reais para os níveis e variáveis para compor o planejamento dos ensaios de hidrólise ácida.

**TABELA 5** - Valores codificados e reais para os níveis e variáveis do planejamento experimental

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
TH (min)	-1	0	+1
T (°C)	-1	0	+1
CA (M)	-1	0	+1

Os ensaios de hidrólise ácida foram realizados de acordo com o planejamento experimental demonstrado na tabela 5; conduzindo-se o experimento, conforme o planejamento experimental detalhado demonstrado na tabela 6.

**TABELA 6** - Planejamento experimental detalhado

Ensaio	Concentração (mols/L <sup>-1</sup> )	Tempo Hidrólise (TH)	Temperatura (T°C)
1	0,05	30	80
2	0,05	30	120
3	0,05	60	80
4	0,05	60	120
5	0,15	30	80
6	0,15	30	120
7	0,15	60	80
8	0,15	60	120
9	0,1	45	100
10	0,1	45	100
11	0,1	45	100
12	0,1	45	100

Em observância ao planejamento proposto, iniciou-se os ensaios hidrolíticos

com a pesagem das amostras em uma balança digital analítica, de forma que a relação de massa total e massa seca da amostra fosse de aproximadamente 5 gramas.

As amostras pesadas e identificadas foram introduzidas em frascos de polietileno de 100 ml contendo 50 ml de ácido nas concentrações propostas no planejamento experimental adotado. A massa do bagaço foi homogeneizada com o volume de ácido, conforme demonstrado na Figura 5.



**FIGURA 5** - Amostras prontas para o ensaio hidrolítico ácido

O tratamento hidrotérmico das reações de hidrólise foram realizados em uma estufa com circulação de ar e uma autoclave com pressão de 1 atm, de acordo com as variáveis propostas no planejamento.

Após o tempo de reação de hidrólise as amostras foram retiradas, e aclimatadas à temperatura ambiente. Após decorrido o tempo, as amostras foram filtradas e separadas, conforme demonstrado na figura 6.



**FIGURA 6** - Amostras filtradas e separadas

O extrato sólido filtrado foi levado à estufa para secar a temperatura de 80°C por 12 horas e após decorrido o tempo, foi retirado (Figura 7) para posterior análises de FDN e FDA.



**FIGURA 7** - Extrato sólido após secagem na estufa a 80°C

As amostras sólidas secas foram acondicionadas em saquinhos de tecido TNT, para que fosse possível as análises de FDN e FDA, conforme apresentado na Figura 8.



**FIGURA 8** - Amostras prontas para análises de FDN e FDA

O extrato líquido foi utilizado para análise de açúcares, conforme demonstrado na Figura 9.



**FIGURA 9** - Extrato líquido preparado para análise de açúcares redutores

### 3.5 – TRATAMENTO ESTÁTISTICO DOS DADOS

Para avaliação da eficiência das hidrólises foram consideradas a redução das fibras (hemicelulose, celulose e lignina) e o aumento dos açúcares redutores. A classificação em relação ao melhor tratamento e as variáveis que influenciaram no mesmo foram determinadas por análise estatística dos efeitos a 95% de probabilidade, a partir dos resultados obtidos no processamento dos dados, no software STATISTICA®, versão 7.0 (STATSOFT TM, USA).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 – CARATERIZAÇÃO

Com o objetivo de estabelecer as características da amostra utilizada neste trabalho, procedeu-se a caracterização do substrato quanto a os parâmetros de pH, condutividade, nitrogênio amoniacal, sólidos totais, fixos e voláteis, FDN, FDA e açúcares redutores. Na Tabela 7 estão apresentados os valores encontrados.

**TABELA 7** - Valores para caracterização do bagaço da mandioca

<b>Parâmetro</b>	<b>Unidade de medida</b>	<b>Valores</b>
pH	-----	6,09
Condutividade	uS/cma 25°C	291,8
ST	mg st/g	273,19
SF	mg sf/g	17,15
SV	mg sv/g	258,18
Nitrogênio amoniacal	mg/L	33,6
FDN	%	91,05
FDA	%	81,48
Açúcar redutor	%	1,33

Os resultados obtidos corroboram com autores e dados existentes na literatura. Segundo Cereda (1996), o farelo de mandioca é uma fonte de fibra de boa qualidade, apresentando em média 29% de fibra detergente neutro (FDN), 14% de fibra detergente ácido (FDA) e uma proporção de 6:1 de insolúveis para solúveis. De acordo com Leonel e Cereda (2000), o bagaço caracteriza-se com 15% (p/p) de fibras e 1% de açúcares.

Em caracterização realizada por Saito (2005), foram obtidos os valores de 5,7 para pH; 38,26% para FDN e 33,73% para FDA e 16,64% para fibras totais.

Em experimento desenvolvido por Jasko et al. (2011), o bagaço in natura foi caracterizado e apresentou valores entre 4,0 e 5,4 de pH, sendo que o teor de fibras brutas apresentou entre 18,7% e 19,8% de massa.

## 4.2 – AVALIAÇÃO DAS DIFERENTES CONDIÇÕES DE PROCESSO

### 4.2.1 – Ensaios hidrolíticos ácidos.

Sendo o objetivo deste trabalho aprimorar a sacarificação e despolimerização do bagaço da mandioca, foram realizados ensaios de hidrólise ácida, usando como agente acelerador a solução de ácido sulfúrico. Os parâmetros de processo estudados foram concentrações de ácido sulfúrico, tempo (minutos) e temperatura (°C). Foram realizados 12 ensaios, nos quais foram coletadas separadamente amostras da parte líquida e da parte sólida do bagaço hidrolisado. Para o hidrolisado líquido foi realizado análise de açúcares redutores enquanto que para o bagaço realizou-se análise de FDN e FDA, parâmetros idênticos aos empregados na caracterização. Os resultados podem ser observados na Tabela 8.

**TABELA 8** - Valores para eficiência de conversão FDN, FDA e Açúcares Redutores

<b>Ensaio</b>	<b>TH (min)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] (mol/L)</b>	<b>Eficiência Conversão FDN (%)</b>	<b>Eficiência Conversão FDA (%)</b>
1	30	80	0,05	8,10	6,96
2	30	120	0,05	13,01	10,10
3	60	80	0,05	4,14	4,55
4	60	120	0,05	0,44	-2,28
5	30	80	0,15	6,09	5,17
6	30	120	0,15	4,54	0,98
7	60	80	0,15	5,90	4,37
8	60	120	0,15	18,54	15,11
9	45	100	0,10	9,88	7,29
10	45	100	0,10	6,95	3,19
11	45	100	0,10	16,15	12,19
12	45	100	0,10	7,83	6,18

O tratamento hidrotérmico ácido do bagaço da mandioca apresentou baixos valores para conversão de fibras, com uma redução média de 8,46%. O melhor resultado foi observado no ensaio de número 8, em que utilizou-se tempo de 60

minutos, temperatura de 120°C e concentração de ácido sulfúrico de 0,15 mol.L<sup>-1</sup>. O ensaio que apresentou a menor eficiência na conversão de FDN e FDA foi observada no ensaio de número 4, em que utilizou-se tempo e temperatura iguais aos do ensaio que mostrou-se mais eficiente, sendo estes 60 minutos e 120°C respectivamente, e concentração de ácido 0,05 mol.L<sup>-1</sup>.

Como pode ser observado na Tabela 9, a conversão de açúcares atingiu valores entre -28,57% e 95,97%, sendo que os melhores rendimentos puderam ser observados nos tratamentos de 9 a 12, ou seja, no ponto central. Nestes tratamentos as variáveis independentes assumiram valores de 45 minutos, 100°C e 0,10 mol.L<sup>-1</sup>, para tempo, temperatura e concentração de ácido respectivamente apresentando como média de eficiência 95,66% e desvio padrão de ±0,372%.

**TABELA 9** - Valores para eficiência de conversão açúcares redutores e a concentração em mg/L

<b>Ensaio</b>	<b>TH (min)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] (mol/L)</b>	<b>Eficiência Conversão Açúcares Redutores (%)</b>	<b>Concentração de açúcares mg/L de glicose</b>
1	30	80	0,05	-28,57	51,67
2	30	120	0,05	60,48	168,10
3	60	80	0,05	30,77	95,95
4	60	120	0,05	67,60	205,00
5	30	80	0,15	54,78	146,90
6	30	120	0,15	62,95	179,29
7	60	80	0,15	69,03	214,52
8	60	120	0,15	65,77	194,05
9	45	100	0,10	95,97	1648,81
10	45	100	0,10	95,12	1360,71
11	45	100	0,10	95,73	1555,95
12	45	100	0,10	95,80	1582,14

De acordo com Freitas *et al.* (2011), que analisaram a hidrólise do farelo de mandioca por tratamento ácido termopressurizado, realizando o experimento na presença de ácido sulfúrico (9,14 M), com tratamento termopressurizado (121 ± 1°C

/ 1,0 atm) em autoclave, com tempo de reação 30 e 60 min, as conversões em açúcares apresentaram resultados acima de 60 %.

De acordo com experimento desenvolvido por Jasko *et al.* (2011), os melhores resultados de despolimerização, foi em que a hidrólise do bagaço foi efetuada por tratamento com ácido sulfúrico ( $d = 1,84 \text{ g mL}^{-1}$ ) (12 % (m/m) de bagaço e  $250 \text{ mmol L}^{-1}$  de ácido sulfúrico por 1 h, em autoclave a  $121 \text{ }^\circ\text{C}$ , que apresentou um rendimento de 52 % de açúcar redutor solúvel.

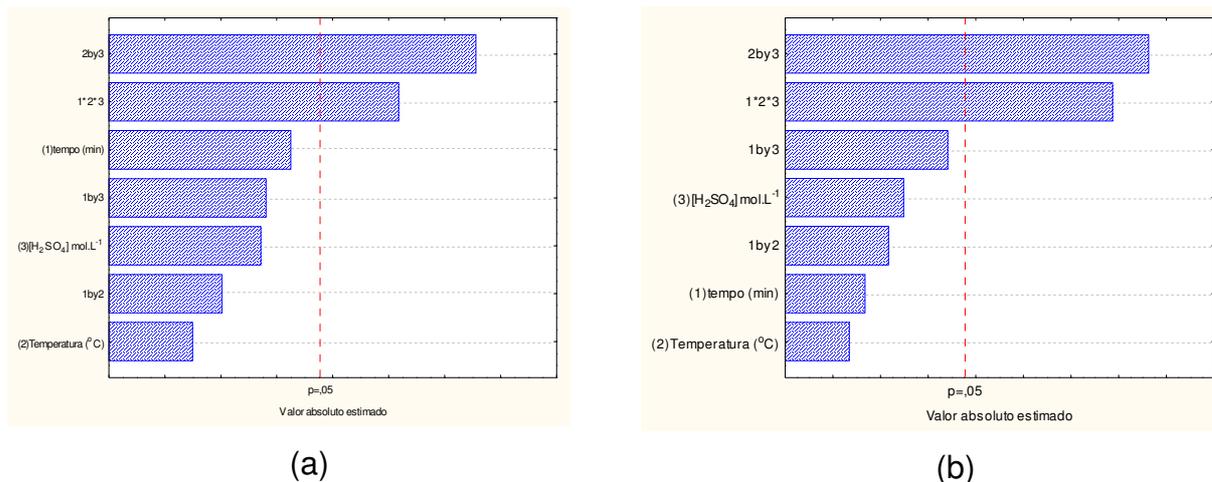
Em um estudo desenvolvido por Woiciechowsk *et al.* (2002), em que estudou a hidrólise acida e enzimática do bagaço de mandioca relacionando a eficiência de recuperação de açúcar redutor com os custos de operação, o rendimento da hidrólise ácida foi de 62,35 g de açúcar redutor a partir de 100 g de bagaço, representando 94,5% de açúcar.

De acordo com a literatura revisada, trabalhos que buscaram objetivos semelhantes quanto à despolimerização e sacarificação, apresentaram dados e resultados que se equiparam aos resultados obtidos neste trabalho.

#### 4.2.2 – Tratamento estatístico dos dados

A análise quanto ao melhor tratamento e as variáveis que influenciaram no mesmo, e a forma que influenciaram, foram determinadas por análise estatística dos efeitos a 95% de probabilidade. Os resultados obtidos no processamento dos dados, no software STATISTICA ®, versão 7.0 (STATSOFT TM, USA), estão apresentados a seguir.

Nos diagramas de Pareto apresentados na Figura 10 (a) e 10 (b) pode-se perceber a influência das variáveis no processo de hidrólise do bagaço da mandioca para as variáveis dependentes FDN e FDA.



**FIGURA 10** - Diagrama de Pareto para a variáveis FDN (a) e FDA (b)

Conforme pode ser observado na Figura 10 (a) e 10 (b), em ambos os casos a interação entre a temperatura e a concentração de ácido, bem como a interação entre as três variáveis independentes (tempo, temperatura e concentração de ácidos) tiveram influência no processo de conversão das fibras durante a hidrólise, sendo que as variáveis separadamente não influenciaram.

A partir dos valores significativos das respostas do planejamento experimental, obtiveram-se equações matemáticas do modelo de regressão linear e seus respectivos coeficientes de determinação  $R^2$ . Na Tabela 9 são mostrados os modelos de regressão obtidos para as variáveis correspondentes à conversão de fibras FDN e FDA.

**TABELA 10** - Modelos de regressão linear.

Combinação Conversão FDN (%) e Conversão FDA (%)	
Modelo de Regressão	$R^2$
<b>(Eq. 1) Conversão FDN (%)=</b> $8,034 + 7,86 (T \times [H_2SO_4]) + 5,7 (t \times T \times [H_2SO_4])$	0,94
<b>(Eq. 2) Conversão FDA (%)=</b> $5,59 + 7,3 (T \times [H_2SO_4]) + 6,2 (t \times T \times [H_2SO_4])$	0,96

t= tempo (min); T= temperatura ( $^{\circ}C$ );  $[H_2SO_4]$ = concentração de ácido ( $mol.L^{-1}$ )

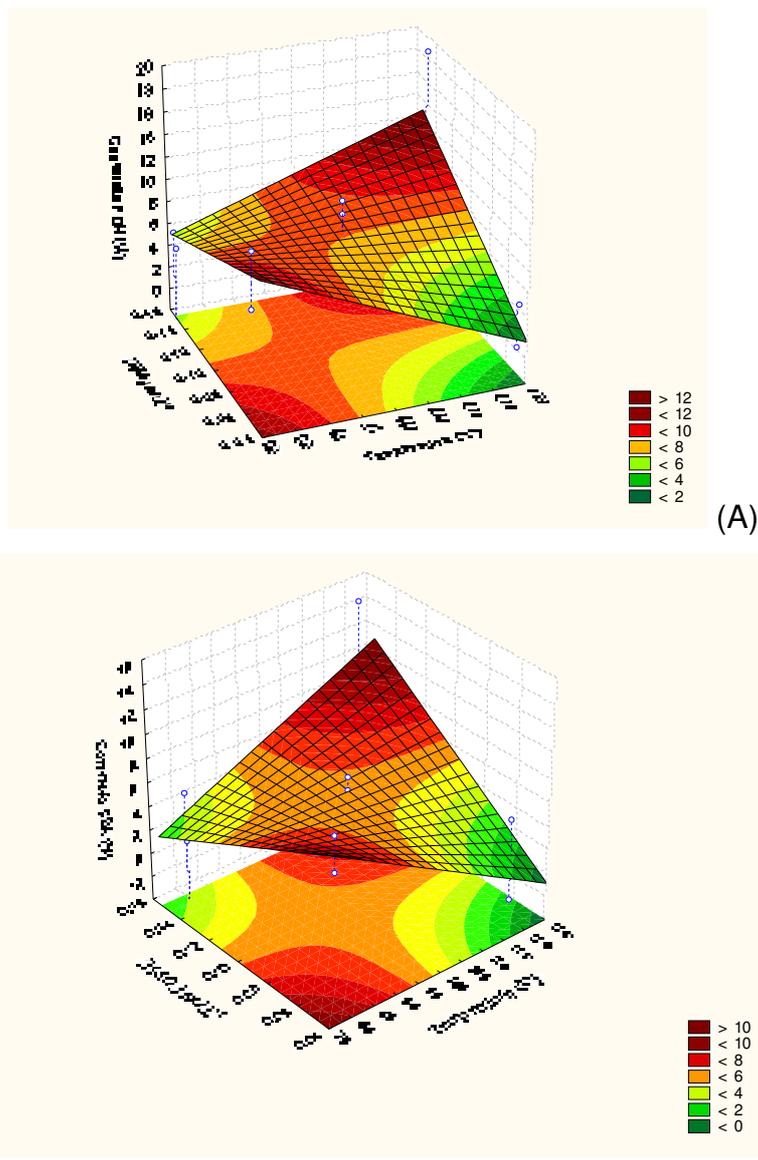
Os resultados apresentados, demonstram que o coeficiente de determinação para os modelos de conversão de FDN e FDA apresentou valor próximos a 1, sendo 0,94 e 0,96 respectivamente. Segundo Rodrigues (2005), quando estes valores são elevados, próximos a 1, são considerados explicativos para modelos matemáticos. Para verificar o ajuste dos modelos gerados fez-se necessário uma análise de variância (ANOVA), avaliando-se os coeficientes de determinação e o teste F ( $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ ), os resultados são apresentados na Tabela 10.

**TABELA 11** - Variância dos coeficientes de determinação e o teste F

	Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{\text{cal}}$ (95%)	$F_{\text{tab}}$ (95%)	$F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$
Conversão FDA (%)	Regressão	180,04445	2	180,0445	48,32081	5,786135	8,351138
	Resíduos	46,92795	5	46,9280			
	Erro	14,9041	4	3,7260	12,59465	6,944272	1,813675
	Total	241,8765	11				
Conversão FDA (%)	Regressão	176,3431	2	176,34305	78,32798	5,786135	13,53719
	Resíduos	22,4325	5	22,43255			
	Erro	9,0054	4	2,25134	9,96408	6,944272	1,434863
	Total	207,7810	11				

Segundo Barros Neto et al. (2007), os modelos de regressão para conversão de FDN e FDA são significativos estatisticamente, pois apresentam valores da razão  $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$  superiores a 1. Corroborando também com este autor pode-se afirmar que os modelos encontrados são preditivos podendo ser utilizados para prever outras combinações de tempo, temperatura e concentração de ácido sulfúrico, isto porque em ambos os modelos encontrou-se valores para a razão  $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$  superiores a 4.

Na Figura 11 (a) e 11 (b) são apresentados os gráficos de superfície de resposta para ilustrar o efeito das variáveis independentes; temperatura e concentração de ácido; no comportamento do processo quanto à eficiência na conversão de FDN (a), eficiência na conversão FDA (b), respectivamente.



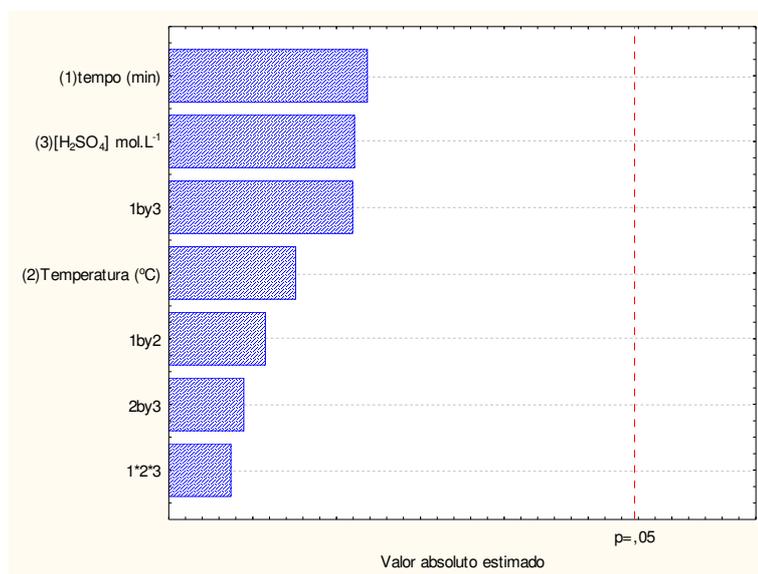
**FIGURA 11** - Superfície de resposta da influência da temperatura e concentração de ácido na conversão de FDN (a) e FDA (b)

A superfície de resposta para ilustrar, quanto ao efeito das variáveis independentes; temperatura e concentração de ácido; que os melhores tratamentos são os pontos localizados nas áreas de cores mais intensas e quentes, ou seja pontos de maior temperatura e concentração de ácido.

Entretanto, o tratamento estatístico dos dados obtidos nas análises de açúcares redutores, e a respectivos resultados após o processamento destes pelo software, teve comportamento diferente, quanto ao ajuste planejamento experimental para modelos matemáticos estatísticos.

Analisando a eficiência na conversão de açúcares redutores, no diagrama de Pareto, apresentado na Figura 11, pode-se observar que de acordo com o

planejamento proposto, não se encontrou uma relação entre a conversão de açúcares e as variáveis independentes (tempo, temperatura e concentração de ácido).



**FIGURA 12** - Diagrama de Pareto para conversão de açúcares redutores

Devido à falta de relação em as variáveis e a influência destas no processo, não foi possível estabelecer valores significativos das respostas do planejamento experimental e não se obteve equações matemáticas do modelo de regressão linear e seus respectivos coeficientes de determinação  $R^2$ , não sendo possível também, estabelecer modelos de regressão para conversão de açúcares.

## 5. CONCLUSÕES

O tratamento hidrotérmico ácido do bagaço da mandioca apresentou baixos valores para conversão de fibras, com uma redução média de 8,46%. O melhor resultado foi observado no ensaio de número 8, em que utilizou-se tempo de 60 minutos, temperatura de 120°C e concentração de ácido sulfúrico de 0,15 mol.L<sup>-1</sup>. A conversão de açúcares atingiu valores entre -28,57% e 95,97%, sendo que os melhores rendimentos puderam ser observados nos tratamentos de 9 a 12, ou seja, no ponto central, apresentando como média de eficiência 95,66% e desvio padrão de ±0,372%. Com os resultados obtidos, foi possível estabelecer modelos de regressão significativos estatisticamente para conversão de FDN e FDA. Já para o parâmetro de açúcar redutor, não foi possível o ajuste do modelo de regressão, o que não exclui a importante taxa de conversão de açúcares, que poder ser explicado pela despolimerização e sacarificação do amido presente. Este foi um estudo preliminar de um extenso processo, sendo o presente trabalho, sugestão para posteriores pesquisas.

## 6. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA – ANEEL **Atlas de energia elétrica do Brasil**. ANEEL, Brasília/DF, p.19-22 e p.69-80, 2002. Disponível em [http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/livro\\_atlas.pdf](http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/livro_atlas.pdf). Acesso em: maio de 2013.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA – ANEEL, **Banco de Informações de Geração da Agência Nacional de Energia Elétrica – BIG**, Governo Federal, Disponível em <http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoCapacidadeBrasil.asp> Acesso em: Junho de 2013.

BARANA, A. C., CEREDA, M. P.; **Perfil de ácidos orgânicos no efluente da fase acidogênica de um biodigestor anaeróbio com separação de fases para tratamento de manipueira**. In: SIMPÓSIO LUSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Porto Seguro – BA, ABES, p.251, Rio de Janeiro, 2000.

BARANA, A. C.; **Avaliação de tratamento de manipueira em biodigestores fase acidogênica e metanogênica** Dissertação, doutorado, apresentada a Faculdade de Ciências Agrônômicas, 105p. , Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2000.

BRASIL; **Portal Brasil - Matriz energética**, Portal do Governo Federal. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/cop/panorama/o-que-o-brasil-esta-fazendo/matriz-energetica>. Acesso em: maio 2013.

BROEK, R. V. D; FAAJ, A.; WUK, A. V.; **Biomass Combustion for Power Generation**,. Biomass and Bioenergy, V. 11, n. 4, p. 271-281, 1996.

CABELLO, C.; SAITO, I. M.; **Produção de etanol a partir de hidrolisado obtido por tratamento hidrotérmico de farelo de mandioca**. Dissertação de Doutorado, Energia Agrícola, vol. 21, n.3, p.34-44, Botucatu, 2006.

CASSINI, S. T.; Prosab (Org.). **Digestão de Resíduos Sólidos Orgânicos e Aproveitamento do Biogás**. ABES, Vitória, 2003.

CEREDA, M. P. **Resíduos da industrialização da mandioca no Brasil – utilização e tratamento**. Paulicéia, 174 p., São Paulo, 1994.

CEREDA, M. P.; **Relatório final do projeto STD3. Valorização dos produtos, sub-produtos e resíduos da industrialização da mandioca na América Latina. Caracterização, usos e tratamentos de resíduos da industrialização da mandioca**. CERAT/UNESP, Botucatu, 1996.

CHAMBERS A. K.; POTTER, I.; **Gas Utilization from Sewage Waste. Carbon and Energy Management**. Alberta Research Council Edmonton, Alberta, Canada. 2002.

COMPÊNDIO BRASILEIRO DE ALIMENTAÇÃO ANIMAL. **Métodos analíticos**, Ministério da Agricultura e do Abastecimento, p.1-199, Brasília, 1998.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA, Protocolo para determinação de açúcares redutores pelo método de Somogyi-Nelson, **Comunicado Técnico** n.º 86, Brasília, 2013.

FELIPE, F.I.; ALVES, L.R.A. **Amido de mandioca movimentou R\$ 573,3 milhões em 2004**. Revista da ABAM, ANO II - Nº9, 2005.

FILHO, E. P. C.; FREITAS, S. M. de; **Brasil Expande a Cogeração de Energia a Partir de Resíduos Agropecuários**. Análises e Indicadores do Agronegócio, Instituto de Economia Agrícola, São Paulo, v. 8, n. 6, p.1-7, jun. 2013. Mensal. Disponível em: <ftp://ftp.sp.gov.br/ftpiea/AIA/AIA-18-2013.pdf>. Acesso em: maio 2013.

FREITAS, A. C.; OLIVEIRA, F.; NETO, P. O.; **Hidrólise do farelo de mandioca por tratamento ácido termopressurizado**, Anais da V Semana de Biotecnologia 1, 2009, Departamento de Bioquímica e Biotecnologia - Universidade Estadual de Londrina. Disponível em <http://www.uel.br/eventos/semanabiotec/?content=trabalhos.html>. Acesso em: Junho de 2013.

HIZUKURI, S.; **Starch: analytical aspects**. In: Eliasson, A.-C., Editor, Carbohydrates in Food. Marcel Dekker, New York, p. 347–429, 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Confronto das Safras de 2012 e 2013 - Brasil**, Levantamento Sistemático da Produção Agrícola, Brasília, 2013. Disponível em: [http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa\\_2013\\_05\\_5.shtm](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_2013_05_5.shtm) Acesso em: Junho de 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Tabela da Composição química dos alimentos**, Brasília, 2009. Disponível em: [http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/monografias/GEBIS%20%20RJ/edef/1999\\_Tabela%20de%20composicao%20de%20alimentos.pdf](http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/monografias/GEBIS%20%20RJ/edef/1999_Tabela%20de%20composicao%20de%20alimentos.pdf). Acesso em: Junho de 2013.

LAMAISON, F. C.; **Aplicação da água residuária do processamento da mandioca como substrato para a produção de hidrogênio por processo fermentativo**, Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

LARSON, E. D.; WILLIAMS, R. H.; LEAL, R. L. V; **A review of biomass integrated-gasifier/gas turbine combined cycle technology and its application in sugarcane industries, with an analysis for Cuba**, Energy for sustainable development, v. 5, n. 1, p. 54-76, 2001.

LEMA, J. M.; **Curso de digestão anaeróbia aplicada a resíduos sólidos e líquidos**. Recife, 1997.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. **Avaliação da concentração de pectinase no processo de hidrólise sacarificação do farelo de mandioca para obtenção de etanol**, v. 20, n. 2, Campinas, 2000.

LEONEL, M.; **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. Fundação Cargil, Cap. 18, V. 4, p. 229-239, São Paulo, 2001.

LORA, E.E.S. In: **Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte**, 2ª Ed., Editora Interciência, p. 481, Rio de Janeiro, 2002.

LORENZI, J. O.; DIAS, C. A. C.; **Cultura da mandioca**. CATI, Boletim Técnico, 211, p. 41, Campinas, 1993.

LUENGO, C. A. ; BEZZON, G.; **Energéticos Derivados da Biomassa. Tecnologias de Conversão Energética da Biomassa**. EDUA/EFEI, (Capítulo VIII) Manaus, 1997.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME. **Plano Decenal de Expansão de Energia 2021**. Empresa de Pesquisa Energética. Brasília, 2012. P. 219 a 239. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/noticias/2013/PDE2021.pdf>  
Acesso em: março de 2013.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME; **PROINFA - Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica**, Governo Federal. Disponível em: [www.mme.gov.br/programas/proinfa/](http://www.mme.gov.br/programas/proinfa/). Acesso em: maio de 2013.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – MMA, **Energias Renováveis – Biomassa**, Governo Federal, Disponível em: <http://www.mma.gov.br/clima/energia/energias-renovaveis/biomassa>. Acesso em: Maio de 2013.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação**, 2. ed., Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 1987.

MOURA, J. P.; **Estudo do Dimensionamento da Produção de Biogás a partir de resíduos residenciais, industriais e de matrizes suínas a Partir de Uma Revisão da Literatura**, Revista Educação Ambiental em Ação, n.º 38, dezembro 2011.

NOGUEIRA, L. A. H.; **Biodigestão: a alternativa energética**. Nobel, p. 93, São Paulo, 1986.

OLIVEIRA, K. R. F.; **Processos ecotecnológicos no tratamento de efluentes líquidos de fecularia**, Tese de mestrado, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, 97p., Mato Grosso do Sul, 2007.

OLIVEIRA, P. A. V.; **Tecnologias para o manejo de resíduos na produção de suínos: manual de boas práticas**, Embrapa Suínos e Aves, p.109, Concórdia, 2004.

PIERRE, C. V.; DORIA, R. A. Q.; **Análise da viabilidade econômica do aproveitamento de biogás gerado em um reator anaeróbio**. In.: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Abes, p. 11, Salvador, 1995.

PINTO, C. P.; **Tecnologia da digestão anaeróbia da vinhaça e desenvolvimento sustentável**, Tese de mestrado apresentado a Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, 147p., São Paulo, 1999.

PULLAMMANAPPALLIL, P.; HARMON, J.; CHYNOWETH, D. P.; LYBERATOS, G.; SVORONOS, S. A.; **Avoiding digester imbalance through real-time expert system control of dilution rate**. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, v. 28-29, p. 33-42, 1991.

RAMAGE, J; SCURLOCK, J. **Biomass**. In: BOYLE, G. **Renewable Energy: Power for a Sustainable Future**, Oxford University Press, New York, 1996.

RAMOS, L. P.; PITARELO, A. P.; SILVA, T. A.; **Efeito do ácido fosfórico sobre o pré-tratamento a vapor do bagaço de cana-de-açúcar e sua susceptibilidade à hidrólise enzimática**. In: Congresso Ibero-americano de Investigacion en Celulosa y Papel, 2008, Guadalajara.

RIBAS, M.M.F.; BARANA, A.C. **Start-up adjustment of a plug-flow digester for cassava wastewater (manipueira) treatment**. *Scientia Agricola*, v.60, n.2, p.223-229, 2003.

RIBEIRO, S. K.; CABRAL, S. D.; OLIVEIRA, L. B.; MATTOS, L. B.; SAMPAIO, M. R. **Transporte Sustentável: alternativas para ônibus urbanos**, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2001.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. Uma estratégia seqüencial de planejamentos**, 1ª. Ed. – SP: Casa do Pão Editora, Campinas, 2005.

SAITO, I. M.; **Produção de hidrolisados e fibras a partir de resíduo da industrialização da mandioca submetido a pré-tratamento hidrotérmico**, tese doutorado apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2005.

SANCHEZ, C. G.; LORA E. S.; GÓMEZ E. O.; **Gaseificação. Tecnologias de Conversão Energética da Biomassa**, EDUA/EFEL, Capítulo 1 Manaus, 1997.

SANTANA, N. B.; **Eficiência da hidrólise de amido de mandioca por diferentes fontes de enzimas e rendimento da fermentação alcoólica para produção de etanol**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, p. 115, Viçosa, 2007.

SOUZA, M. E.; **Fatores que influenciam a digestão anaeróbia.** *Rev. DAE.*, v.44, p.88-94, 1984.

STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 19<sup>th</sup> Ed. American Public Health Association / American Water Works Association / Water Environment Federation. Washington D.C., 1995.

SUMERLY, R.; ALVAREX, H.; CEREDA; M. P.; VILPOUX, O.; **Hidrólise do amido.** In: Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas. Fundação Cargill, v.3, Cap.15, p. 377-395, São Paulo, 2003.

WOICIECHOWSKI, A. L.; NITSCHKE, 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**, vol.45, nº.3, Curitiba, 2002.