



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS**



TESE

**PRODUÇÃO DE ETANOL COMBUSTÍVEL PRIMEIRA E SEGUNDA GERAÇÃO A
PARTIR DE VAGENS DE ALGAROBA (*Prosopis juliflora* (Sw.) DC.)**

MANOEL TOLENTINO LEITE FILHO

Campina Grande - PB

2020

MANOEL TOLENTINO LEITE FILHO

**PRODUÇÃO DE ETANOL COMBUSTÍVEL PRIMEIRA E SEGUNDA GERAÇÃO A
PARTIR DE VAGENS DE ALGAROBA (*Prosopis juliflora* (Sw.) DC.)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos.

**Orientadores: Mário Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti-Mata
Maria Elita Martins Duarte**

CampinaGrande – PB

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

L533p

Leite Filho, Manoel Toletino.

Produção de etanol combustível primeira e segunda geração a partir de vagens de algaroba (*Prosopis juliflora* (Sw.) DC)/Manoel Toletino Leite Filho. - Campina Grande, 2020.

121f. : il. Color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia, 2020.

"Orientação: Prof. Dr. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata, Profª. Dra. Elita Martins Duarte”.

Referências.

1. Bioetanol. 2. Biocombustível. 3. Energia Renovável. I. Mata, Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti. II. Duarte, Elita Martins. III. Título.

CDU 604.2:661.722(043)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECÁRIA ITAPUANA SOARES DIAS CRB-15/93

MANOEL TOLENTINO LEITE FILHO

PRODUÇÃO DE ETANOL COMBUSTÍVEL PRIMEIRA E SEGUNDA
GERAÇÃO A PARTIR DE VAGENS DE ALGAROBA (*Prosopis juliflora* (Sw.)
DC.)

TESE

BANCA EXAMINADORA

Mário ERMO Mata

Pr. Dr. Mário Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti-Mata
Orientador (UFCG/CTRN/UAEA)

molitona

Prof^a. Dr^a. Maria Elita Martins Duarte
Orientadora (UFCG/CTRN/UAEA)

Anastácia Maria Mikaella Campos Nobrega André

Dr^a. Anastácia Maria Mikaella Campos Nobrega André
Examinador Externo(UFCG/CTRN/UAEA)

Ângela Maria Santiago

Prof^a. Dr^a. Ângela Maria Santiago
Examinador Externo(UEPB/CCT/UAEA)

Ramon Viana de Sousa

Prof. Dr. Ramom Viana de Sousa
Examinador Externo(IFRN)

Renata Duarte Almeida

Dr^a. Renata Duarte Almeida
Examinador Externo(UFCG/CTRN/UAEA)

Campina Grande – PB

2020

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que sempre esteve presente em minha vida, possibilitando essa conquista.

Aos meus pais, pelos ensinamentos, carinho, dedicação e amor, que foram essenciais na minha vida para que eu chegasse até aqui.

Ao professor Dr. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata, pela atenção, orientação e pelos ensinamentos por ele passado.

À professora Dra. Maria Elita Martins Duarte, pela paciência, dedicação e ensinamentos passados durante o mestrado e doutorado.

Aos membros e funcionários do LEA, em especial, Renata Duarte Almeida, Leila Nunes e Anastácia Mikaella , pela ajuda recebida e pela criação do vínculo de amizade.

Aos professores da pós-graduação em engenharia agrícola da UFCG, em especial, Ana Paula Trindade Rocha, Marcos Gama, Francisco de Assis Santos e Silva, entre outros que contribuíram muito com seus conhecimentos e conselhos, ao longo desses anos por meio das disciplinas e debates, para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos colegas de laboratório, pelos momentos de amizade e apoio, principalmente: Alexandre Lucio, Jorge Jacó Alves Martins, Francisca Moises de Sousa, Mylena Olga Pessoa de Melo e Francisco de Assis Mendes, que foram muitos importantes em todos os momentos de minha caminhada. A todos os amigos que sempre me incentivaram e ajudaram neste grande passo.

Meus sinceros agradecimentos.

*Aos meus pais Josefa e Manoel e aos meus
irmãos: Patrício, José e Amonikele.*

Dedico

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XI
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
I. INTRODUÇÃO GERAL	17
CAPÍTULO 1	20
PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ETANOL DE PRIMEIRA GERAÇÃO A PARTIR DO CALDO EXTRAÍDO DE VAGENS DE ALGAROBA (<i>Prosopis juliflora</i> (Sw.) DC.)	20
1.1 INTRODUÇÃO	21
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
1.2.1 Algaroba	22
1.2.2 Vagens da algaroba.....	23
1.2.3 Produção de etanol.....	24
1.2.4 Substrato	24
1.2.5 Fermentações industriais	25
1.2.6 Fermento biológico (leveduras).....	25
1.2.6.1 Fermento fresco	25
1.2.6.2 Fermento seco.....	26
1.2.6.3 LNF CA-11.....	27
1.2.7 Fermentação alcoólica	28
1.2.8 Legislação vigente	29
1.3 MATERIAL E MÉTODOS	30
1.3.1 Local do experimento	30
1.3.2 Obtenção do caldo extraído da algaroba.....	30
1.3.2.1 Matéria-prima	31
1.3.2.2 Expurgo	32
1.3.2.3 Seleção, lavagem e quebra.....	32

1.3.2.4 Hidratação e prensagem.....	32
1.3.3 Processo Fermentativo.....	32
1.3.3.1 Microrganismo e inóculo.....	33
1.3.3.2 Fermentação alcoólica e estudo cinético	34
1.3.3.3 Determinação dos parâmetros avaliados no processo fermentativo.....	34
✓ pH.....	34
✓ Teor alcoólico (°GL).....	34
✓ Sólidos solúveis totais (°Brix).....	34
✓ Produtividade	35
✓ Rendimento do produto ($Y_{p/s}$).....	35
✓ Percentual de conversão (%).....	35
✓ Cálculo de produção de etanol por quilograma de vagem	35
✓ Produção do bioetanol de primeira geração	36
1.3.3.4 Caracterização do bioetanol.....	36
1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
1.4.1 Tempo de processo fermentativo.....	37
1.4.2 Acompanhamento cinético do processo fermentativo.....	39
1.4.2.1 Teor alcoólico (°GL)	39
1.4.2.3 pH.....	45
1.4.2.4 $Y_{p/s}$	47
1.4.2.5 Conversão (%).....	49
1.4.2.6 Produtividade ($g \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$)	51
1.4.3 Cálculo de produtividade, rendimento teórico, percentual de conversão e produção de álcool por quilograma de vagem.	53
1.4.3.1 Produtividade ($g \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$)	53
1.4.3.2 Rendimento teórico ($Y_{p/s}$).....	54
1.4.3.3 Percentual de conversão	54

1.4.3.4 Produção de álcool por quilograma de vagem (L Kg ⁻¹)	55
1.4.4 Características do bioetanol.....	56
1.5 CONCLUSÃO.....	57
REFERÊNCIAS	58
CAPÍTULO 2	60
ESTUDO DO PROCESSO DE SECAGEM DO RESÍDUO DA VAGEM DE ALGAROBA (<i>Prosopis Juliflora</i> Sw DC).....	60
2.1 INTRODUÇÃO	61
2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	62
2.2.1 Algaroba	62
2.2.2 Secagem.....	63
2.2.3 Cinética de secagem e modelos matemáticos.....	64
2.3 MATERIAL E MÉTODOS	66
2.3.1 Local dos experimentos	66
2.3.2 Matéria-prima	66
2.3.3 Secagem.....	66
2.3.4 Cinética de secagem	67
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
2.4.1 Cinética de secagem e aplicação dos modelos matemáticos	72
2.5 CONCLUSÕES.....	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
CAPÍTULO 3	90
PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO A PARTIR DO CALDO EXTRAÍDO DO RESÍDUO SECO DAS VAGENS DA ALGAROBA (<i>Prosopis juliflora</i> (Sw.) DC.).....	90
3.1 INTRODUÇÃO	91
3.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	92
3.2.1 Matérias-primas para produção de etanol.....	92

3.2.2 Biomassa lignocelulósica	92
3.2.3 Bagaço da vagem de <i>Prosopis Juliflora</i>	93
3.2.4 Estrutura da parede celular vegetal.....	93
3.2.4.1 Celulose	94
3.2.4.2 Hemicelulose	94
3.2.4.3 Lignina.....	95
3.2.5 Pré-tratamentos.....	96
3.2.6 Hidrolise ácida.....	96
3.2.7 Fermentação alcoólica	96
3.3 METODOLOGIA.....	98
3.3.1 Local do experimento	98
3.3.2 Caracterização e hidrolise ácida do bagaço da vagem de algaroba.....	99
3.3.2.1 Matéria-prima	99
3.3.2.2 Lavagem, secagem e trituração	99
3.3.2.3 Caracterização do resíduo seco.....	100
3.3.3 Processo fermentativo.....	101
3.3.3.1 Recuperação do Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄).....	102
3.3.3.2 Adição de inóculo.....	103
3.3.3 Monitoramento dos parâmetros do processo fermentativo.....	103
3.3.3.1 pH	103
3.3.3.2 Teor Alcoólico (°GL)	103
3.3.3.3 Sólidos solúveis totais (°Brix).....	103
3.3.4 Cálculo de produtividade, rendimento teórico e percentual conversão.....	104
3.3.4.1 Produtividade (g L ⁻¹ h ⁻¹)	104
3.3.4.2 Rendimento do produto (Y _{p/s}).....	104
3.3.4.3 Percentual de conversão (%)	104
3.3.5 Produção do bioetanol de segunda geração.....	104

3.3.6 Caracterização do Bioetanol	105
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	106
3.4.1 Caracterização do resíduo seco da vagem da algaroba.....	106
3.5 CONCLUSÃO.....	116
REFERÊNCIAS	117
II CONCLUSÃO GERAL	120
REFERÊNCIAS GERAIS	121

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Árvore de algaroba (<i>Prosopis juliflora</i> (Sw.) DC.)	23
Figura 1.2: Vagens de algaroba (<i>Prosopis juliflora</i> (Sw.) DC.)	23
Figura 1.3: Fermento biológico fresco	26
Figura 1.4: Fermento biológico seco	27
Figura 1.5: Levedura LNF CA-11	28
Figura 1.6: etapas da produção de bioetanol de primeira geração obtido a partir de vagens de algaroba	31
Figura 1.7: Fermentação do caldo de algaroba com fermento fresco, granulado e LNF CA- 11	37
Figura 1.8: tempo médio de fermentação para todos os ensaios	38
Figura 1.9: valores do teor alcoólico (°GL) durante o processo fermentativo - (A): levedura fresca; (B): levedura granulada; (C): LNF CA-11	40
Figura 1.10: valores sólidos solúveis (°Brix) durante o processo fermentativo - (A): levedura fresca; (B): levedura granulada; (C): LNF CA-11	43
Figura 1.11: valores de pH - (A): levedura fresca; (B): levedura granulada; (C): CA-11	46
Figura 1.12: valores de Yp/s - (A): levedura fresca; (B): levedura granulada; (C): LNF CA-11	48
Figura 1.13: valores de conversão (%) - (A): levedura fresca; (B): levedura granulada; (C): LNF CA-11	50
Figura 1.14: produtividade (g.L ⁻¹ .h ⁻¹) - (A): levedura fresca; (B): levedura granulada; (C): LNF CA-11	52
Figura 2.1: Comportamento da secagem de um produto biológico (ab = período de secagem a taxa constante, bc = período de secagem a taxa decrescente) (CAVALCANTI-MATA, 1997)	63
Figura 2.2: Estufa com cisrulação de ar forçado	66
Figura 2.3: Curvas obtidas pelo ajuste do modelo de Page aos dados experimentais da secagem do resíduo da algaroba, nas temperaturas de 50°C, 60°C, 70°C e 80°C.	75
Figura 2.4: Curvas obtidas pelo ajuste do modelo de Midilli aos dados experimentais da secagem do resíduo da algaroba, nas temperaturas de 50°C, 60°C, 70°C e 80°C.....	75
Figura 2.5: Curvas obtidas pelo ajuste do modelo de Cavalcanti Mata aos dados experimentais da secagem do resíduo da algaroba, nas temperaturas de 50°C, 60°C, 70°C e 80°C.....	76

Figura 2.6: Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva em função da temperatura de secagem estimada pelos modelos de Fick com 6 termos na série, Cavalcanti-Mata modificado e Page modificado.....	80
Figura 3.1: Esquema simplificado das fibras de materiais lignocelulósicos (LEE, 1997)	93
Figura 3.2: Quebra das ligações β -1,4 glicosídicas da celulose e obtenção da glicose (GRASEL et al, 2017).	94
Figura 3.3: Estruturas dos monossacarídeos que formam as hemiceluloses (FENGEL e WEGENER, 1989).	95
Figura 3.4: Estrutura esquemática da lignina (KIRK e FARRELL, 1987).	95
Figura 3.5: Etapas da produção do bioetanol de segunda geração obtido a partir do bagaço seco das vagens de algaroba.	98
Figura 3.6: Resíduos seco obtido da prensagem.	99
Figura 3.7: Resíduo triturado.	100
Figura 3.8: Diagrama de Pareto para: A = °Brix, B = °GL, C = $Y_{p/s}$, D = Conversão (%).	107
Figura 3.9: Superfície de resposta para os valores de °Brix em função da temperatura e da concentração de H_2SO_4	109
Figura 3.10: Superfície de resposta para os valores de °GL em função da temperatura e da concentração de H_2SO_4	110
Figura 3.11: Superfície de resposta para os valores de $Y_{p/s}$ em função da temperatura e da concentração de H_2SO_4	111
Figura 3.12: Superfície de resposta para os valores de conversão em função da temperatura e da concentração de H_2SO_4	112
Figura 3.13: Distribuição dos resíduos para: A = °Brix, B = °GL, C = $Y_{p/s}$, D = Conversão (%)	113
Figura 3.14: Valores observados vs preditos para: A = °Brix, B = °GL, C = $Y_{p/s}$, D = Conversão (%)	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Níveis reais e codificados para as variáveis independentes do planejamento fatorial completo 3^2 .	33
Tabela 1.2: Matriz de planejamento fatorial completo 3^2 .	33
Tabela 1.3: Valores de a, b, c, d, R^2 e DQM da equação do tipo $E1-9=a+b.e(c.dt)$ para o crescimento do teor alcoólico em relação ao tempo.	42
Tabela 1.4: Valores de a, b, c, d, R^2 e DQM da equação do tipo $E1-9=a+b.e(c.dt)$ para o consumo de açúcares ($^{\circ}$ Brix) em relação ao tempo.	44
Tabela 1.5: Médias de interação fator 1 (Fermento) x fator 2 ($^{\circ}$ Brix), (A x B) para a produtividade ($g L^{-1} h^{-1}$)	53
Tabela 1.6: Médias de interação fator 1 (Fermento) x fator 2 ($^{\circ}$ Brix), (A x B) para o rendimento do produto (Yp/s)	54
Tabela 1.7: Médias de interação fator 1 (Fermento) x fator 2 ($^{\circ}$ Brix), (A x B) para o percentual de conversão em produto	55
Tabela 1.8: Médias de interação fator 1 (Fermento) x fator 2 ($^{\circ}$ Brix), (A x B) para a produção média de álcool por quilograma de vagem	55
Tabela 1.9: Características físico-químicas do bioetanol de primeira geração confrontadas com a legislação vigente.	56
Tabela 2.1: Modelos matemáticos de regressão não-linear utilizado.	68
Tabela 2.2: Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos de Page, Midilli e Cavalcanti-Mata aos dados experimentais da secagem do resíduo de vagem de algaroba para as temperaturas de 50 a 80°C.	73
Tabela 2.3: Parâmetros dos modelos matemáticos de Page, Cavalcanti Mata e Fick, ajustados aos dados experimentais na secagem do resíduo da vagem de algaroba, nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 ° C.	78
Tabela 2.4: Valores da energia de ativação para o resíduo da vagem de algaroba durante as cinéticas de secagem nas temperaturas de secagem de 50, 60 70 e 80°C, para os modelos matemáticos de Page, Cavalcanti Mata e Fick.	81
Tabela 2.5: Propriedades termodinâmicas obtidas pela cinética de secagem do resíduo da vagem de algaroba nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C: entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) para o modelo de Page, Cavalcanti Mata e Fick.	82
Tabela 3.1: Níveis reais e codificados para as variáveis independentes do planejamento fatorial completo 3^2 incluindo os pontos centrais.	102

Tabela 3.2: Matriz de planejamento fatorial completo 3^2	102
Tabela 3.3: Resultados da caracterização do resíduo seco da vagem da algaroba	106
Tabela 3. 4: Valores de F, p e R2 para os parâmetros analisados	108
Tabela 3.5: Características físico-químicas do bioetanol de segunda geração.....	115

RESUMO

A vagem da algaroba se destaca pela grande quantidade de carboidratos presentes em sua constituição. Em virtude dessa característica, o objetivo deste trabalho consiste na produção de etanol de primeira e segunda geração utilizando vagens de algaroba (*Prosopis juliflora* SW DC) como matéria-prima. O projeto foi desenvolvido no laboratório de Engenharia de Alimentos – LEA do Centro de Tecnologia e Recursos Naturais – CTRN da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Foram utilizadas vagens maduras, adquiridas junto a produtores da cidade de Sumé, no cariri paraibano. A extração dos carboidratos da vagem de algaroba foi realizada por meio de hidratação e posterior prensagem, onde o caldo obtido teve o pH ajustado para 4,3, a concentração de sólidos solúveis (°Brix) corrigido para 20, 18 e 16 e submetido à fermentação com diferentes tipos de fermento (fermento fresco, fermento granulado e FLNF CA-11), na concentração de 25 g.L⁻¹. A fermentação alcoólica foi conduzida em sistema de batelada, onde foram avaliados a concentração celular (biomassa), concentração de sólidos solúveis (°Brix), concentração de etanol (°GL) e o pH em intervalos de 2 horas durante um período de 20h de processo. O fermentado foi destilado e chamado de etanol de primeira geração. O resíduo da prensagem foi seco em estufa com circulação de ar forçado a 1,5ms⁻¹ até massa constante nas diferentes temperaturas (50, 60,70 e 80°C). O resíduo seco escolhido, foi o submetido a temperatura que mais preservou seus constituintes e que atingiu o melhor ponto de quebra (fragmentação), conseqüentemente facilitando o processo de hidrólise. Foram realizadas as seguintes análises no resíduo seco: lignina, celulose e hemicelulose. Após as análises o material foi triturado e submetido à hidrólise ácida em diferentes concentrações (1; 3 e 5 Mol L⁻¹) de ácido sulfúrico e diferentes temperaturas (100, 120 e 140 °C), os carboidratos obtidos nessa etapa foram fermentados com o fermento LNF CA-11 e posteriormente destilado para a obtenção do etanol de segunda geração. Portanto a levedura LNF CA 11 é a mais indicada para fermentar o caldo e o resíduo seco de algaroba para obtenção do bioetanol de primeira e segunda geração, devido se ter alcançado a maior produção em etanol e atender a legislação vigente. Com relação ao processo de secagem os dados se adequaram aos modelos testados, sendo o melhor ajuste o modelo de Cavalcanti mata, possibilitando a determinação das propriedades termo-físicas do material.

Palavras-Chave: novos produtos, bioetanol, biocombustível, energia renovável.

ABSTRACT

The mesquite pod stands out for the large amount of carbohydrates and polysaccharides present in its constitution. Due to this characteristic, the objective of this work is the production of first and second generation ethanol using mesquite pods (*Prosopis juliflora* SW DC) as raw material. The project was developed in the Food Engineering laboratory - LEA of the Technology and Natural Resources Center - CTRN of the Federal University of Campina Grande - UFCG. Mature pods were used, purchased from producers in the city of Sumé, in the Cariri region of Paraíba. The extraction of carbohydrates from the mesquite pod was carried out through hydration and subsequent pressing, where the broth obtained had the pH adjusted to 4.3 and the ° Brix corrected for 20, 18 and 16 and subjected to fermentation with different types of yeast (Fresh yeast, Granulated yeast and FLNF CA-11), at a concentration of 25 gL⁻¹. The alcoholic fermentation was carried out in a batch system, where the cell concentration (biomass), soluble solids concentration (° Brix), ethanol concentration (° GL) and pH were evaluated at 2 hour intervals during a 20h period. process. The fermentate was distilled and called first generation ethanol. The pressing residue (polysaccharides) was dried in an oven with forced air circulation at 1.5ms⁻¹ until constant mass at different temperatures (50, 60.70 and 80 ° C). The dry residue selected was the one submitted to a temperature that best preserved its constituents and reached the best break point (fragmentation), consequently facilitating the hydrolysis process. Then the following analyzes were performed: lignin, cellulose and hemicellulose. After the analyzes, the material was crushed and submitted to acid hydrolysis in different concentrations (1; 3 and 5 Mol L⁻¹) of sulfuric acid and different temperatures (100, 120 and 140 ° C), the carbohydrates obtained in this step were fermented with the yeast LNF CA-11 and later distilled to obtain second generation ethanol. Therefore, the yeast LNF CA 11 is the most suitable for fermenting broth and dry mesquite residue to obtain first and second generation bioethanol, in compliance with current legislation. And the drying data adapted to the tested models, the best fit being the Cavalcanti mata model, allowing the determination of the material's thermo-physical properties.

Keywords: new products, bioethanol, biofuel, renewable energy

I. INTRODUÇÃO GERAL

A algaroba ou algarobeira (*Prosopis juliflora* (Sw) D.C.) é uma leguminosa não oleosa nativa da África, América Central e América do Sul, que pertence à família Fabaceae, sendo amplamente distribuída na região Nordeste e em menor ocorrência em outras partes do Brasil, cresce até 10m de altura, produz frutos medindo até 20 cm em comprimento, com frutos que rendem 2 a 8 toneladas por hectare em áreas não irrigadas, com período de frutificação mais intenso entre julho e novembro no nordeste do Brasil (GONÇALVES et al., 2015; PEREIRA et al., 2018; RÊGO et al., 2013), as sementes da algarobeira foram introduzidas no Brasil em 1942, no município de Serra Talhada, sertão de Pernambuco. A algaroba foi introduzida nesta região para promover reflorestamento e fornecer ração animal (DAMASCENO; FERRARI; GIORDANI, 2017).

As vagens da algarobeira são frutos palatáveis, aromáticos, ricos em carboidratos e com grande quantidade de polissacarídeos. São geralmente transformadas em farinha e depois utilizada para alimentação animal (SANTOS et al., 2015) os carboidratos não-estruturais constituem 50% das vagens (BATISTA et al., 2002) podendo ser uma fonte alternativa viável para a produção de etanol (SILVA et al., 2010).

A biomassa celulósica é composta de cadeias de celulose (polissacarídeo formado por moléculas de glicose ligadas através de ligações β -1,4-glicosídicas) unidas entre si por ligações de hidrogênio. Essas longas fibras celulósicas são, por sua vez, recobertas por hemiceluloses (polissacarídeos ramificados formados principalmente por D-xilose com pequenas quantidades de L-arabinose, D-glicose, D-manose, D-galactose, ácido glucurônico e ácido manurônico) e ligninas (redes poliméricas tridimensionais formadas por unidades fenilpropano interligadas).

Pode-se dizer de uma maneira simples que a obtenção de etanol a partir de biomassa envolve duas etapas; a primeira consiste na hidrólise dos polissacarídeos, gerando mono e dissacarídeos e a segunda etapa envolve a fermentação dos monos e dissacarídeos em etanol, produzindo o chamado etanol de segunda geração.

A levedura tem se mostrado mais eficaz para a produção de etanol do que bactérias devido à sua boa capacidade fermentativa e sua capacidade de tolerar altas concentrações de etanol e os subprodutos formados durante o pré-tratamento e fermentação (TECHAPARIN; THANONKEO; KLANRIT, 2017). A *Saccharomyces cerevisiae* possui uma grande tolerância

a mudanças de condições ambientais como temperatura, pH e estresse osmótico, além de formar células diploides que possibilitam um crescimento mais resistente e maior adaptação (GUO et al. 2015) e são fáceis de cultivar em grande escala (FADEL et al., 2017). É um dos microrganismos mais úteis no processamento de alimentos, especialmente na produção de álcool por fermentação (DAI et al., 2017) devido sua capacidade de converter açúcares em etanol.

Diante do exposto e considerando a abundância dessa cultivar no semiárido brasileiro, que é uma região pouco explorada economicamente, despertou-se o interesse em realizar estudos que propiciem o desenvolvimento sócio econômico local. E tendo em vista a disponibilidade da algarobeira (*Prosopis juliflora*) na região e sua riqueza em carboidratos fez-se necessário o seu aproveitamento na produção de álcool de primeira e segunda geração. O presente trabalho encontra-se dividido por capítulos, onde o **capítulo 1**: Descreve a produção e caracterização do etanol de primeira geração; **capítulo 2**: Determina-se o comportamento cinético de secagem do resíduo da vagem de algaroba, avaliando a interferência de diferentes temperaturas na degradação dos polissacarídeos e o **capítulo 3**: Descreve a produção e caracterização do etanol de segunda geração.

I.I OBJETIVO GERAL

Produzir etanol combustível de primeira e segunda geração a partir de vagens de algaroba (*Prosopis juliflora* (Sw.) DC.)

I.II OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Extrair o caldo a partir da vagem da algaroba;
- ✓ Realizar o processo fermentativo usando como agente da fermentação a levedura *Saccharomyces cerevisiae* (fresca, granulada e FLNF CA-11);
- ✓ Monitorar os parâmetros cinéticos (pH, teor alcóolico, sólidos solúveis totais, produtividade, percentual de rendimento teórico (Yp/s), percentual de conversão) a cada duas durante a fermentação;
- ✓ Fazer ampliação de escala com o fermentado alcóolico obtido;
- ✓ Destilar o fermentado alcóolico para obtenção do álcool etílico hidratado e caracterizá-lo quanto aos parâmetros: Aspecto, cor, acidez total, condutividade elétrica, massa

especifica teor alcoólico, pH e resíduo por evaporação, confrontando com a legislação em vigor;

- ✓ Secar o resíduo da prensagem das vagens da algaroba em quatro temperaturas 50, 60, 70 e 80 °C e caracterizar quanto aos parâmetros: celulose, lignina e teor de hemicelulose;
- ✓ Obter o bioetanol de segunda geração a partir do resíduo das vagens de algaroba e utilizar como agente fermentador a levedura selecionada;
- ✓ Caracterizar o bioetanol de segunda geração obtido e comparar com o de primeira geração.

CAPÍTULO 1

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ETANOL DE PRIMEIRA GERAÇÃO
A PARTIR DO CALDO EXTRAÍDO DE VAGENS DE ALGAROBA (*Prosopis
juliflora* (Sw.) DC.)**

1 INTRODUÇÃO

O aumento no consumo de energia, o esgotamento das reservas de combustível fóssil e os impactos ambientais crescentes motivaram muitos pesquisadores a buscar fontes alternativas de energia sustentável (ZHANG et al., 2019). Em particular, estima-se que a concentração de dióxido de carbono na atmosfera tenha aumentado em 4,1 bilhões de toneladas de 2007 a 2020 (LEE et al., 2020). Os biocombustíveis têm muitas vantagens sobre os combustíveis fósseis convencionais, incluindo maior segurança energética, menos impactos ambientais (devido ao seu conteúdo de oxigênio), produção doméstica e aspectos socioeconômicos como desenvolvimento rural (NAGHSHBANDI et al., 2019).

Quando os biocombustíveis são produzidos a partir da cana de açúcar e de sementes e grãos à base de amido como o milho, batata, mandioca, são chamados de biocombustíveis de primeira geração (SHARMA; LARROCHE; DUSSAP, 2020). A produção de bioetanol de primeira geração usa matéria-prima alimentar, principalmente materiais amiláceos (milho, trigo, cevada, mandioca e batata) e matéria-prima contendo sacarose (cana-de-açúcar, beterraba e sorgo doce) (ROBAK; BALCEREK, 2018).

O bioetanol, também conhecido como álcool etílico ou bioetanol combustível, é o biocombustível líquido mais utilizado e pode ser usado diretamente como combustível único em veículos ou parcialmente misturado com gasolina de forma eficaz (CHONG et al., 2020). Em muitos países europeus, o bioetanol é adicionado à gasolina devido a políticas e obrigações legais, principalmente a incentivos fiscais, a partir de 2016, a gasolina deve ter 27,5% de etanol no Brasil (KUL; CINIVIZ, 2020).

A *Prosopis juliflora* (Sw.) D.C. é comumente conhecida como “algaroba” ou “mesquite” e é uma pequena árvore perene facilmente encontrada em regiões subtropicais e tropicais das Américas, África e sudoeste da Ásia, suas vagens têm sido usados como alimento humano e animal há milhares de anos em regiões áridas e semiáridas, devido ao elevado teor de açúcar e proteína (BATISTA et al., 2018). A concentração de açúcares totais na farinha de algaroba foi de 56,5 (g/100g) (SILVA et al., 2007). Os carboidratos da biomassa podem ser transformados em bioetanol, que pode ser usado posteriormente como combustível no transporte (LIN et al., 2020). O que torna as vagens de algaroba um possível fonte alternativa para a produção de bioetanol de primeira geração.

Nesse contexto, a presente pesquisa busca neste Capítulo produzir bioetanol de primeira geração, que atenda a legislação brasileira, obtido a partir do caldo extraído das vagens de algaroba, assim como estabelecer uma metodologia viável para a obtenção do bioetanol. Dessa forma podendo contribuir positivamente na obtenção de renda para as pessoas das regiões áridas e semiáridas que, normalmente, são menos favorecidas economicamente .

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1 Algaroba

A Algaroba (*Prosopis juliflora* (Sw) D.C.) foi introduzida no Brasil há mais de 50 anos, sendo bem difundida no Nordeste, principalmente por constituir-se em uma das raras espécies capazes de possibilitar aos animais e ao homem, subsídios necessários para driblar o fenômeno adverso e periódico da seca (SILVA et al., 2002a).

No Nordeste do Brasil, a *Prosopis juliflora* (Figura 1.1) é encontrada em populações cultivadas e subespontâneas. Sua introdução no país ocorreu a partir de 1942 em Serra Talhada, PE, com sementes procedentes de Piura, Peru (AZEVEDO, 1960). A partir daí sua expansão para os demais estados da federação ocorreu através de regeneração natural e plantios (LIMA, 1987). Além disso, merece especial atenção o fato da sua disseminação no Nordeste brasileiro.

Esta cultura arbórea foi difundida e teve o seu plantio estimulado pelos órgãos governamentais durante décadas, a partir do plantio comercial estabelecido pela população rural, a espécie começou a se expandir, tendo sua disseminação facilitada pelos rebanhos, haja vista que seus frutos constituem forragem de boa qualidade (ANDRADE; FABRICANTE; OLIVEIRA, 2009).

A *Prosopis juliflora*, quando introduzida fora do seu habitat natural, multiplica-se em uma taxa maior do que pode ser usada normalmente, devido a sua resistência a condições adversas de temperatura, escassez hídrica e qualidade do solo, por ter um comportamento alelopático impede o desenvolvimento de espécies concorrentes (PATNAIK; ABBASI; ABBASI, 2017).



Figura 1.1: Árvore de algaroba (*Prosopis juliflora* (Sw.) DC.)

1.2.2 Vagens da algaroba

Os frutos da *Prosopis juliflora* são amarelos, vagens longas e planas ligeiramente curvadas, palatáveis, aromáticas e doce, esses frutos em formato de vagens (Figura 1.2) têm consideráveis benefícios nutricionais, sendo boas fontes de carboidratos, fibras, proteínas, lipídios e minerais, como cálcio e ferro (GUSMÃO et al., 2016).



Figura 1.1: Vagens de algaroba (*Prosopis juliflora* (Sw.) DC.)

A algaroba é o nome que os conquistadores europeus deram aos frutos das espécies de *Prosopis* encontradas na América do Sul devido à sua semelhança com os frutos caroba da *Ceratonia siliqua*, leguminosa existente na região do Mediterrâneo. Segundo SILVA (2005), as vagens encontradas no semiárido da Paraíba são achatadas, mais ou menos curvas, com mais ou menos 20 centímetros de comprimento e entre 1 a 2

em de largura, com depressões entre as sementes; são compostas de epicarpo coriáceo, de cor amarelo-claro; mesocarpo carnoso e rico em sacarose (mais de 30%); o endocarpo é lenhoso e forma uma cápsula resistente que protege as sementes.

A produção anual de vagem *in natura* de algaroba (*Prosopis juliflora* (Sw.) D.C.), no Nordeste brasileiro, pode variar de 0,6 a 1,1 milhão de toneladas, com rendimento bruto de cerca de US\$ 12 a 22 milhões de dólares (US\$ 0,02/kg) (SILVA et al., 2002b).

Em países como Peru, Chile e Argentina onde os índios habitam determinadas regiões inóspitas como o deserto de Piúra as vagens de algaroba são utilizadas na alimentação humana na fabricação de farinha, bolos, pães, biscoitos, doces, geléias, mel, algarobina, refrescos, licor e outros produtos (SILVA et al., 2003).

1.2.3 Produção de etanol

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB (2020) a produção total de Etanol Hidratado no Brasil para a safra de 2020/21 é estimada para 22,1 bilhões de litros, sendo 20,1 bilhões de litros provenientes da cana-de-açúcar, apresentando uma queda de 16% em relação a safra 2019/20 e 2 bilhões de litros são provenientes do milho, apresentando um aumento de 56,4% em relação a safra 2019/20. A produção de etanol no Brasil é em maior parte proveniente da cana-de-açúcar, porém fontes alternativas estão surgindo para sanar a falta de matéria-prima durante a entressafra da cana-de-açúcar, percebe-se isso pelo aumento da produção de etanol a partir do milho. Tendo em vista a grande quantidade de carboidratos presentes nas vagens de *Prosopis juliflora*, esta se destaca como uma fonte alternativa.

1.2.4 Substrato

Qualquer produto que contenha açúcar ou outro carboidrato constitui-se em matéria-prima para a obtenção de etanol; entretanto, para que seja viável economicamente é preciso considerar seu volume de produção, rendimento industrial e o custo de fabricação. Podem-se classificar como matérias açucaradas as seguintes substâncias: cana, beterraba, melaços, mel-de-abelha e frutas; em matérias amiláceas e feculentas, amido de grãos, fécula de raízes e tubérculos: matérias celulósicas, palhas, madeiras, resíduos sulfíticos de fábricas de papel.

Para se constituir em matéria-prima, o produto vegetal depende de fatores, como: a variedade, idade, procedência e as condições culturais, de maturação, sanidade, colheita, transporte e armazenamento.

1.2.5 Fermentações industriais

A atividade microbiana é utilizada pelo homem desde a antiguidade, na obtenção de compostos orgânicos de grande utilidade, através de processos industriais, simples ou complexos que, geralmente, consistem na oxidação parcial de uma substância orgânica.

Segundo Pandey (2003), tanto microrganismos em seu estado natural como na forma de culturas puras individuais ou mistas podem ser utilizados no processo da fermentação.

As leveduras foram os primeiros organismos descobertos capazes de crescer na ausência de oxigênio e a levedura *Saccharomyces cerevisiae* é o microrganismo mais frequentemente utilizado na produção de etanol. Tão importante quanto à escolha do microrganismo é a escolha do meio e condução do processo. A literatura tem registrado inúmeros modelos de biorreatores para a produção biotecnológica de etanol e atualmente o uso de células livres é o método mais empregado (LIMA, 2002).

1.2.6 Fermento biológico (leveduras)

Entende-se por leveduras um grupo peculiar de fungos unicelulares, também conhecidos como fermentos, amplamente distribuídos na natureza (água, ar, solo, plantas e animais). Exigem menos umidade que as bactérias, porém mais que os bolores. Como os bolores preferem temperaturas de 20°C a 30°C para se desenvolver, tanto na presença quanto na ausência de oxigênio (leveduras fermentativas) e meios com pH ácido favorecem o seu desenvolvimento. São caracterizadas por sua capacidade de transformar açúcares mediante mecanismos redutores (fermentação) e também oxidantes. As células das leveduras se apresentam de forma pequena e dão origem por germinação a novas células iguais (GAVA, 2008).

1.2.6.1 Fermento fresco

O fermento fresco é uma pasta cremosa como manteiga, com textura lisa e moldável, lembra massa de vidraceiro ou argila úmida (Figura 1.3). Pode ser adquirido em lojas de especialidades alimentícias e mercearias de produtos naturais. Deve ser

armazenado coberto e refrigerado. Se for mantido entre 2,22 e 4,44°C, poderá durar por até 45 dias e quando entre 4 e 8°C, por um período máximo de 15 dias. Deve ser tomado o cuidado de manter o menor tempo possível fora de refrigeração para evitar a perda do seu poder de fermentação. É importante verificar e seguir as orientações do fornecedor, como por exemplo a dosagem a qual varia conforme o tipo de substrato, o processo utilizado e a velocidade de fermentação desejada. Para usar esse tipo de fermento deve-se esfalá-lo diretamente no substrato (KALANTY, 2012).



Figura 1.2: Fermento biológico fresco

O fermento fresco por ser de fácil obtenção é mais barato que o fermento granulado que exige maior demanda de trabalho e energia na sua produção. Mas em relação à conservação e transporte o fermento fresco exige um controle de temperatura rigoroso o que implica em gastos posteriores.

1.2.6.2 Fermento seco

O fermento seco ativo tem uma textura grossa e cor bege (Figura 1.4). Sua obtenção se dá a partir da secagem do fermento fresco por ar quente. É quebrado em pequenas partículas ou grânulos do tamanho de um alpiste. Pode ser adquirido em mercearias, supermercados e algumas lojas de conveniências. Deve ser armazenado em embalagem fechada conservado à temperatura ambiente e costuma ter uma vida-de-prateleira de um ano ou mais. Depois de aberto deve ser conservado sob refrigeração. Se for conservado em recipiente hermético e refrigerado pode durar de 3 a 4 meses.

Capítulo 1

Congelado costuma manter suas propriedades por 6 meses ou mais. É importante verificar e seguir as orientações do fornecedor (KALANTY, 2012).



Figura 1.3: Fermento biológico seco

O fermento granulado é um produto leve com baixo teor de umidade que pode ser conservado à temperatura ambiente o que o torna mais prático que o fermento fresco facilitando transporte e armazenamento, aumentando a vida útil e diminuindo os riscos de contaminação por outros microrganismos.

1.2.6.3 LNF CA-11

A LNF CA-11 (Figura 1.5) é uma cepa de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) selvagem selecionada e isolada por pesquisadores da Universidade Federal de Lavras em Minas Gerais, apresentando início imediato da fermentação, com aproveitamento quase total da sacarose presente no caldo de cana (hidrólise completa da sacarose com produção de glicose e frutose), baixa produção de ácidos e aldeídos, com sabor frutal e aroma diferenciado.



Figura 1.4: Levedura LNF CA-11

1.2.7 Fermentação alcoólica

A fermentação alcoólica era conhecida e utilizada pelos povos antigos para produção de bebidas a partir de caldos açucarados obtidos pelo esmagamento de frutas.

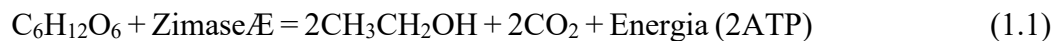
Fermentação é o processo de oxidação-redução intramolecular, anaeróbico e exotérmico, pelo qual, os microrganismos catalisam a conversão de uma substância em determinado produto; portanto, a fermentação alcoólica pode ser considerada a oxidação anaeróbica da glicose por ação de leveduras com a produção final de álcool etílico, anidrido carbônico e outros produtos secundários.

Do ponto de vista bioquímico, a fermentação é um processo catabólico anaeróbico que não envolve cadeia respiratória nem citocromos. O processo da fermentação alcoólica se caracteriza como via catabólica na qual ocorre a degradação de moléculas de açúcar (glicose ou frutose), no interior da célula de micro-organismos (levedura e bactérias), até a formação de etanol e CO₂, ocorrendo liberação de energia química e térmica (VENTURINI FILHO, 2003).

A oxidação da glicose pelas leveduras se desenvolve segundo o esquema apresentado por Meyerhooff, em uma sequência de reações em 14 fases, envolvendo 15 enzimas e 3 coenzimas. Essas reações incluem transferência de fosfato, oxidação e redução, descarboxilação e isomerização, além de outras (SILVA, 2009).

Capítulo 1

De acordo com PANTOJA (2006), a equação global de desdobramento da glicose em álcool e CO₂, em um processo de fermentação ocorre naturalmente com geração espontânea de energia, conforme a Equação (1.1).



Em que a relação estequiométrica mostra que 1 mol de glicose (180g) produz simultaneamente 2 mols de etanol (46g) e 2 mols de dióxido de carbono (44g) com saldo positivo de energia proveniente das células, o que confere o poder combustível do álcool.

1.2.8 Legislação vigente

Compete à Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP) toda a regulamentação sobre o bioetanol. “A DIRETORA GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (ANP), no uso das atribuições legais, tendo em vista as disposições da Lei nº 9.478, de 06 de agosto de 1997, e suas alterações, e com base na Reunião de Diretoria nº 239, de 9 de abril de 2015, Considerando que compete à ANP implementar a política nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis, com ênfase na garantia do suprimento de derivados de petróleo, gás natural seus derivados e biocombustíveis, em todo o território nacional; considerando que cabe à ANP proteger os interesses dos consumidores quanto à preço, qualidade e oferta de produtos, bem como especificar a qualidade dos derivados de petróleo, gás natural e seus derivados e dos biocombustíveis; considerando o interesse do governo de incrementar a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional; considerando a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que define os Biocombustíveis como os combustíveis derivados de biomassa renovável para, dentre outras utilizações, uso em motores à combustão interna; Considerando o percentual obrigatório de adição do Etanol Anidro Combustível à gasolina; e Considerando ser essencial a adoção de dispositivos regulatórios que evitem a comercialização de Etanol Anidro Combustível como Etanol Hidratado Combustível, com vistas a reprimir práticas fraudulentas no mercado”. Essa regulamentação é regida resolução ANP nº 19, de 15.4.2015 DOU 16.4.2015 republicada no DOU 17.4.2015 republicada no DOU 20.4.2015.

1.3 MATERIAL E MÉTODOS

1.3.1 Local do experimento

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Engenharia Bioquímica e Laboratório de Medidas Físicas pertencentes ao complexo de laboratórios do curso de Graduação em Engenharia de Alimentos (LEA) do Centro de Tecnologia e Recursos Naturais – CTRN, da Universidade Federal de Campina Grande, Campus de Campina Grande, PB.

1.3.2 Obtenção do caldo extraído da algaroba

Na Figura 1.6 encontra-se as etapas de produção de bioetanol de primeira geração a partir das vagens de algaroba.

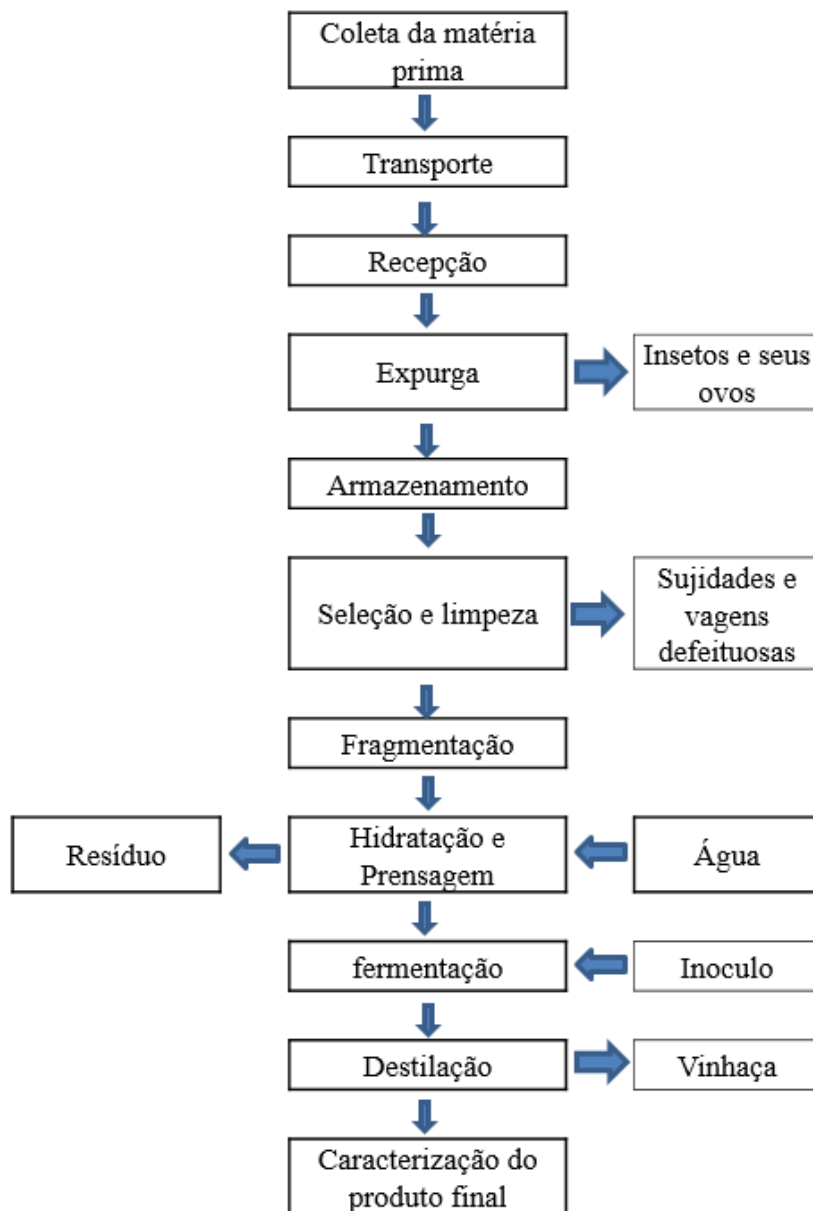


Figura 1.5: Etapas da produção de bioetanol de primeira geração obtido a partir de vagens de algaroba

1.3.2.1 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada para a obtenção do substrato para o processo de fermentação foram vagens de algaroba (*Prosopis juliflora* Sw. DC.), coletadas no município de Sumé – PB, a 264 km de João Pessoa, PB. As vagens foram coletadas diretamente na planta, evitando aquelas que apresentavam algumas características indesejáveis, como pragas e/ou doenças. Em seguida, colocadas em sacos de nylon e conduzidas para o Laboratório de Engenharia de Alimentos (LEA)/CTRN/UFCG,

Capítulo 1

Campus de Campina Grande, PB, onde foram procedidas as seguintes etapas conforme Fig.1.6.

1.3.2.2 Expurgo

As vagens passaram pelo processo de expurgo com o agente químico fosfina, com o intuito de evitar sua deterioração por ataque de insetos, que foi realizado de acordo com as recomendações do fabricante, essas foram colocadas em tonéis revestidos de sacos de polietileno, juntamente com a fosfina, na dosagem recomendada, e deixadas em repouso por 72 horas. Após esse período, os tonéis eram abertos para que o gás resultante do processo fosse eliminado e, em seguida, fechado novamente e estocado.

1.3.2.3 Seleção, lavagem e quebra

Quanto a aparência realizou-se uma seleção, tendo por finalidade aperfeiçoar a uniformização das amostras, como também remover as sujidades grosseiras aderidas à superfície e retirar vagens danificadas, em seguida, o produto foi lavado com solução de cloro a 10 ppm. Após esta lavagem, as vagens foram quebradas manualmente, com auxílio de um alicate, com o intuito de aumentar a área de contato da vagem com a água e facilitar a extração dos carboidratos.

1.3.2.4 Hidratação e prensagem

Após a fragmentação, as vagens foram hidratadas na proporção de 1:2, ou seja, a cada 1 quilo de vagem, 2 litros de água e aquecida até 60°C. Após essa etapa, a mistura ficou em repouso por 30 minutos e levadas para a extração do caldo açucarado utilizando uma prensa de 20 toneladas, equipada com um conjunto cilindro-pistão vazado, em aço inox, com capacidade para 5 litros de material. O caldo extraído e a biomassa foram armazenados em recipientes cilíndricos de PVC com capacidade de 20L e acondicionado em freezer.

1.3.3 Processo Fermentativo

Buscando otimizar as condições de operação para os processos de fermentação foi adotado o planejamento fatorial completo 3^2 , totalizando nove experimentos.

O tipo de fermento (fresco; granulado; LNF-CA-11) e o teor de sólidos solúveis (16, 18 e 20 °Brix) foram considerados como variáveis independentes, e as dependentes:

produtividade ($\text{gL}^{-1} \text{h}^{-1}$), percentual de rendimento teórico (Y_p/s), produção de etanol ($^{\circ}\text{GL}$) e percentual de conversão no processo fermentativo de produção do fermentado.

Para cada variável independente foram definidos, os dois níveis codificados alto (+1) e baixo (-1) e o ponto central (0), conforme a Tabela 1.1, e na Tabela 1.2 encontra-se a matriz de planejamento fatorial completo 3^2 .

Tabela 1.1: Níveis reais e codificados para as variáveis independentes do planejamento fatorial completo 3^2 .

Variável	Nível baixo (-1)	Ponto Central (0)	Nível alto (+1)
Fermento	Fresco	Granulado	CA-11
$^{\circ}\text{Brix}$	16	18	20

Tabela 1.2: Matriz de planejamento fatorial completo 3^2 .

Ensaio	Fermento (g.L^{-1})	Teor de Sólidos solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$)
1	(-1) Fresco	(-1) 16
2	(-1) Fresco	(0) 18
3	(-1) Fresco	(+1) 20
4	(0) Granulado	(-1) 16
5	(0) Granulado	(0) 18
6	(0) Granulado	(+1) 20
7	(+1) CA-11	(-1) 16
8	(+1) CA-11	(0) 18
9	(+1) CA-11	(+1) 20

Após execução da matriz de planejamento, as variáveis independentes foram avaliadas quanto a influência sobre as variáveis dependentes, mediante análise estatística, utilizando o software Statística®8.0.

Para comparar os resultados das análises, foi utilizado o software ASSISTAT versão 7.7 beta, segundo teste de Tukey a 5% de significância.

1.3.3.1 Microrganismo e inóculo

Na fermentação alcoólica foi utilizado para a produção do fermentado a levedura *Saccharomyces cerevisiae* (fresca, granulada e a LNF CA-11). Antes da inoculação,

foram ajustados os caldos para as concentrações de sólidos solúveis totais de 16, 18 e 20%; as concentrações de fermento para 15, 20 e 25 g L⁻¹, e o pH para 4,3 de acordo com o experimento, tomando como base o planejamento fatorial aplicado.

1.3.3.2 Fermentação alcoólica e estudo cinético

Após a inoculação das leveduras nos caldos, foi realizada a fermentação alcoólica, para a obtenção do fermentado de algaroba em biorreatores de polietileno com capacidade máxima de 6 L cada, em nove bateladas (experimentos). Realizou-se durante o processo fermentativo as seguintes análises: pH, teor alcoólico e sólidos solúveis totais (°Brix) a partir do tempo zero e a cada 2 horas até o final do experimento, que foi caracterizado pela estabilização dos valores de sólidos solúveis totais e teor alcoólico.

No decorrer de cada cinética coletava-se alíquotas em torno de 60 mL, que foram armazenadas em freezer a uma temperatura de -15 °C, para serem utilizadas como contraprovas.

1.3.3.3 Determinação dos parâmetros avaliados no processo fermentativo

Com o intuito de acompanhar o processo fermentativo, foram monitorados o pH, teor alcoólico e sólidos solúveis totais durante o período da fermentação. Além de calcular a produtividade, rendimento, conversão e produção de etanol por quilograma de vagem.

✓ pH

Para a determinação do pH foi utilizado 10 mL da amostra, em triplicata, transferidas para tubos de ensaio, à temperatura de 26 °C, onde foi feita a leitura, pelo método potenciométrico, com o pHmetro digital da marca Tecnal, modelo TEC-2, calibrado inicialmente com as soluções tampões de pH 7,0 e pH 4,0 (BRASIL, 2008).

✓ Teor alcoólico (°GL)

Para a determinação da concentração de etanol, utilizou-se utilizado um ebulliômetro, e os resultados foram corrigidos com régua de conversão que acompanha o equipamento (IAL, 2008).

✓ Sólidos solúveis totais (°Brix)

A determinação de sólidos solúveis totais foi realizada por densimetria, utilizando-se um sacarímetro de brix, imergindo o mesmo em uma proveta graduada,

Capítulo 1

contendo 250 mL de caldo de algaroba e corrigindo-se a leitura obtida para a 25 °C, conforme a metodologia descrita por Brasil (2008).

✓ *Produtividade*

Para determinar a quantidade de álcool produzido em um determinado tempo, em hora, foi utilizada a Equação (1.1).

$$\text{Produtividade (g L}^{-1}\text{ h}^{-1}\text{)} = \frac{P(\text{g L}^{-1})}{t(\text{h})} \quad (1.1)$$

Em que: P - concentração de etanol (g L⁻¹); t - tempo de fermentação (h)

✓ *Rendimento do produto (Y_{p/s})*

Para determinar a conversão do substrato (açúcar) em produto (etanol), foi utilizada a Equação (1.2).

$$Y_{p/s} = \frac{P - P_0}{S_0 - S} \quad (1.2)$$

Em que: S - Concentração final de substrato (g L⁻¹); S₀ - Concentração inicial de substrato (g L⁻¹); P - Concentração final de produto (g L⁻¹); P₀ - Concentração inicial de produto (g L⁻¹)

✓ *Percentual de conversão (%)*

O percentual de conversão no fermentado, para produção do etanol antes da destilação, foi calculado pela Equação (1.3)

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{P}{S_0 * 0,511} * 100 \quad (1.3)$$

Em que: P - Concentração de etanol experimental; S₀ - Concentração inicial de substrato (°Brix); 0,511 - Fator de conversão de açúcar em álcool

✓ *Cálculo de produção de etanol por quilograma de vagem*

A produtividade de etanol por quilograma de vagem foi calculada utilizando-se a Equação (1.4).

$$Pq = \frac{CS * P}{S_0} / 100 \quad (1.4)$$

Em que: P_q - Produção por quilograma ($L \text{ Kg}^{-1}$); P - Concentração de etanol experimental; S_0 - Concentração inicial de substrato ($^{\circ}\text{Brix}$); CS - Concentração de substrato por litro de caldo proveniente de um quilo de vagem.

✓ *Produção do bioetanol de primeira geração*

Para a produção do bioetanol de primeira geração, o experimento que resultou na melhor produção de álcool (Y_p/s), conforme a Tabela 1.2, foi ampliado em dorna de aço inoxidável com capacidade para 50 litros de mosto. Após o término da fermentação, realizou-se a separação do fermentado (vinho) da biomassa por centrifugação e o fermentado foi destilado em um micro destilador de álcool.

1.3.3.4 Caracterização do bioetanol

O bioetanol foi caracterizado de acordo com a resolução ANP nº 19, de 15.4.2015 DOU 16.4.2015 republicada no DOU 17.4.2015, e novamente republicada no DOU 20.4.2015. (ANP, 2015). As análises realizadas foram: aspecto, cor, acidez total, condutividade elétrica, massa específica, teor alcoólico (m/m e v/v), pH e resíduo por evaporação.

1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo fermentativo apresentou excelente característica, do ponto de vista visual, apresentando formação de bolhas de CO₂ poucos minutos após a etapa de incubação, mostrando a fácil adaptação do fermento ao meio. Essa característica foi mais acentuada nos ensaios contendo o fermento granulado (Figura 1.7), onde as bolhas possuíam maiores dimensões e velocidade, após um período aproximado de duas horas o processo mostrou uma grande evolução do ponto de vista visual com formação de bolhas maiores e com maior velocidade.



Figura 1.6: Fermentação do caldo de algaroba com fermento fresco, granulado e LNF CA- 11

1.4.1 Tempo de processo fermentativo

Os tempos médios de processo fermentativo para os nove ensaios estão exibidos na Figura 1.8, nota-se que o processo fermentativo teve duração média $15,6 \pm 2,6$ horas, o que se pode considerar uma fermentação relativamente rápida. O menor tempo de fermentação foi obtido pelos ensaios E4 (fermento granulado e 16°Brix) e E5 (fermento granulado e 18°Brix), enquanto o maior tempo de fermentação foi obtido pelo ensaio E9 (LNF CA-11 e 20°Brix). O fermento granulado obteve o menor tempo médio de fermentação e a LNF CA-11 obteve o maior tempo médio de fermentação que foram $12,7 \pm 1,2$ e $17,3 \pm 2,3$ horas, respectivamente.

Para todas as leveduras, os menores tempos de processo fermentativo foram obtidos com valores de sólidos solúveis totais de 16 e 18°Brix, enquanto os maiores obtiveram-se pelo valor de sólidos solúveis totais de 20°Brix. A pressão osmótica causada pela maior concentração de substrato pode ter causado esse aumento no tempo de fermentação que, segundo Fernandes (2013) nos processos fermentativos industriais são utilizadas altas concentrações de açúcares a fim de obter uma maior produção de etanol e isso passa a ser o fator limitante da fermentação devido à resposta fisiológica apresentada pelas leveduras.

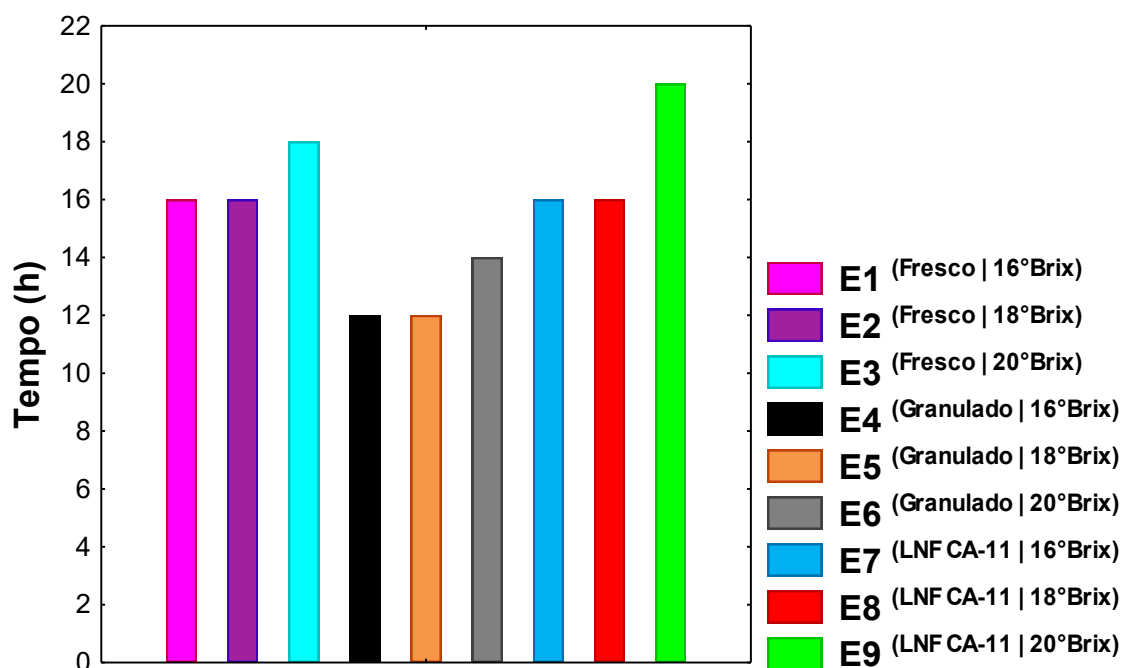


Figura 1.7: tempo médio de fermentação para todos os ensaios

Rivera et al. (2017) encontraram tempos de fermentação que variaram entre 9 e 12h para o mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar concentrado. Dantas e Silva (2017) encontraram um tempo de fermentação de 11h para um fermentado de umbu. Wijaya et al. (2018) encontraram um tempo igual a 24h para o mosto fermentado do caldo dos colmos de sorgo sacarino concentrado.

1.4.2 Acompanhamento cinético do processo fermentativo

1.4.2.1 Teor alcoólico (°GL)

Os valores do teor alcoólico determinados a cada duas horas para todos os ensaios de fermentação, mostrando o perfil cinético para cada ensaio possibilitando um melhor entendimento do processo pode ser visto na Figura 1.9.

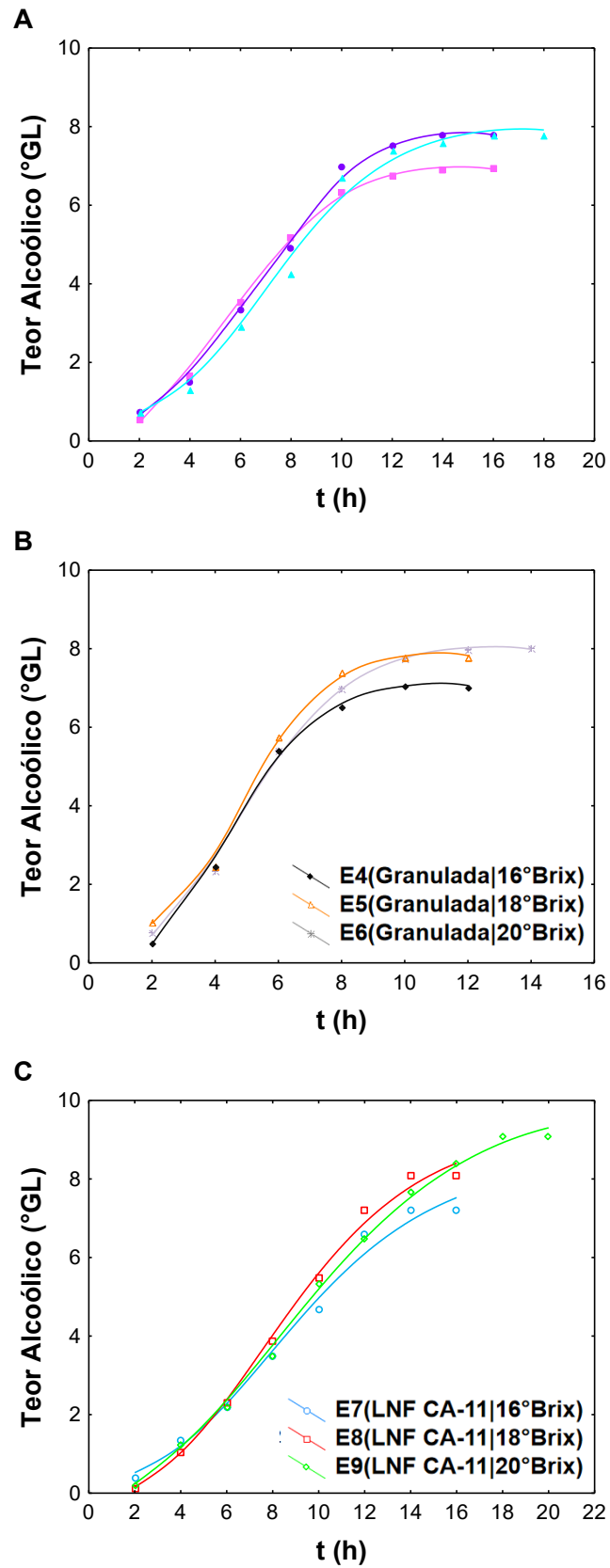


Figura 1.8: Valores do teor alcoólico (°GL) durante o processo fermentativo - (A): levedura fresca; (B): levedura granulada; (C): LNF CA-11

Todos os ensaios não apresentaram produção significativa de etanol nas duas horas iniciais de fermentação, evidenciando o período de adaptação da levedura ao meio fermentativo, a partir da segunda hora de fermentação houve um crescimento exponencial da produção de etanol, comportamento também observado por Moodley e Kana (2019) para bioetanol produzido a partir de folhas de cana-de-açúcar. Os ensaios E1, E2 e E3 (levedura fresca) apresentaram uma estabilização na produção de etanol a partir da décima hora de fermentação, já os ensaios E4, E5 e E6 (levedura granulada) apresentaram essa estabilização a partir da oitava hora e para ambas leveduras a produção alcoólica após esse período foi mínima, enquanto para os ensaios E7, E8 e E9 (levedura LNF CA-11) a estabilização ocorreu em tempos distintos e foi nos estágios finais da fermentação, exibindo o comportamento próximo a linearidade da levedura LNF CA-11, o que não ocorreu com as demais leveduras. Para os ensaios com 16°Brix (E1, E4 e E7) o teor alcoólico final foi igual a $7,1 \pm 0,1^\circ\text{GL}$ e para os ensaios com 18°Brix (E2, E5 e E8) o teor alcoólico final foi igual a $7,9 \pm 0,2^\circ\text{GL}$, indicando que não houve inibição pela produção de etanol para os valores de sólidos solúveis totais iguais 16 e 18°Brix. No entanto, para os ensaios com 20°Brix (E3, E6 e E9) o teor alcoólico final obtido pelas leveduras foram distintos, com as leveduras fresca e granulada atingindo o valor final próximo de $7,9 \pm 0,2^\circ\text{GL}$, enquanto a levedura LNF CA-11 atingiu o valores de $9,0 \pm 0,1^\circ\text{GL}$, dessa forma, evidenciando a inibição das leveduras fresca e granulada pela formação de produto para teores alcoólicos iguais ou superiores a $7,9 \pm 0,2^\circ\text{GL}$, Dai et al. (2017) observou que o álcool em alta concentração inibiria o crescimento e a propagação da *Saccharomyces cerevisiae* ao desnaturar a proteína intracelular.

Os dados obtidos foram tratados com software computacional STATISTICA 8.0 utilizando equação exponencial $E_{1,9} = a + b \cdot e^{(c \cdot d)}$ que possibilita estimar os valores de °GL para qualquer tempo da fermentação, com seus respectivos coeficientes na Tabela 1.3

Tabela 1.3: Valores de a, b, c, d, R² e DQM da equação do tipo $E_{1,0}=a+b.e^{(c.d^t)}$ para o crescimento do teor alcoólico em relação ao tempo.

	a	b	c	d	R ²	DQM
E1	0,435549	6,646205	-9,27296	-0,657613	99,92	3,32E ⁻⁰⁹
E2	0,746963	7,347314	-11,6208	-0,671925	99,54	5,37E ⁻⁰⁹
E3	0,854763	7,153275	-15,4908	-0,666152	99,21	2,66E ⁻¹⁰
E4	0,435318	6,668007	-18,3488	-0,504095	99,56	1,95E ⁻¹⁰
E5	1,032618	6,829176	-30,4955	-0,476541	99,97	1,79E ⁻⁰⁹
E6	0,697166	7,336347	-15,4627	-0,556507	99,97	3,88E ⁻¹⁰
E7	0,440101	7,986774	-6,96324	-0,776465	98,83	6,12E ⁻¹⁰
E8	0,062647	9,202939	-7,10530	-0,766047	99,54	4,58E ⁻¹⁰
E9	0,049331	10,01121	-5,48906	-0,809115	99,81	5,32E ⁻¹⁰

Wijaya et al. (2018) encontraram valor de teor alcoólico de aproximadamente 10,9°GL (86,19g/L) em 24h de fermentação do caldo concentrado dos colmos de sorgo sacarino. Phukoetphim et al. (2017) também utilizaram caldo dos colmos de sorgo sacarino e obtiveram valores de teor alcoólico próximos de 9,6°GL (75,5g/L) e 7,0°GL (55,5g/L) para o caldo não concentrado. Enquanto Silva et al. (2003) obtiveram valores de 9,1°GL para a caldo obtido das vagens da algaroba.

1.4.2.2 Sólidos solúveis totais (°Brix)

O resultado dos valores dos sólidos solúveis totais avaliado a cada duas horas para todos os ensaios de fermentação mostrando o perfil cinético para cada ensaio possibilitando um melhor entendimento do processo encontra-se na Figura 1.10.

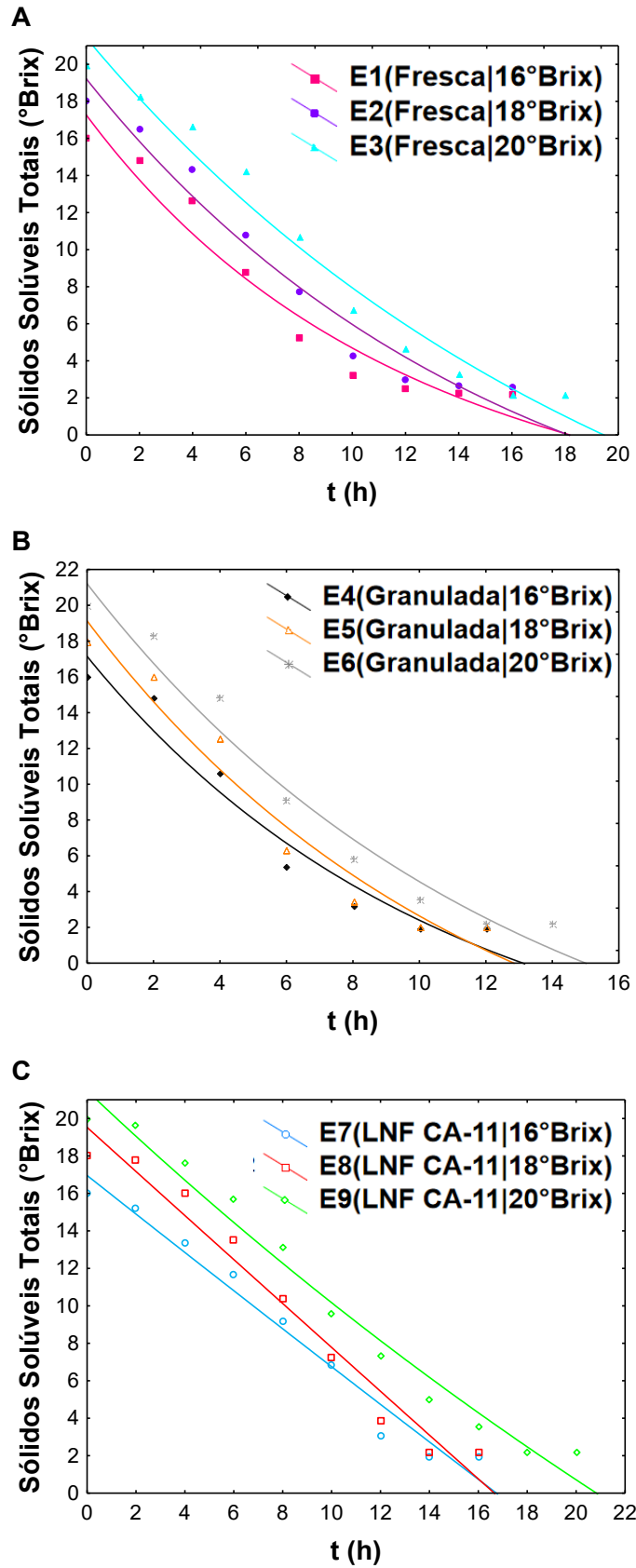


Figura 1.9: Valores de sólidos solúveis (°Brix) durante o processo fermentativo - (A): levedura fresca; (B): levedura granulada; (C): LNF CA-11

Em todos os ensaios observou-se uma pequena queda nos valores de °Brix nas duas horas iniciais de fermentação, confirmando o período de adaptação do microrganismo ao meio fermentativo, como observado nos gráficos do teor alcoólico (°GL). Os ensaios E1, E2 e E3 (levedura fresca) apresentaram uma estabilização do consumo de substrato a partir da décima hora de fermentação, e os ensaios E4, E5 e E6 (levedura granulada) apresentaram uma diminuição do consumo de substrato a partir da oitava hora, comportamento semelhante ao observado nos gráficos de produção de etanol para o mesmo período de tempo, mostrando que com a diminuição do consumo de substrato também há a diminuição da geração de produto. Para os ensaios E7, E8 e E9 (levedura CA11) a diminuição do consumo de substrato ocorreu em tempos distintos, assim como a diminuição da geração de produto e ambas diminuições ocorreram no mesmo período de tempo, o consumo de substrato apresentou uma linearidade durante o processo.

Os dados obtidos foram tratados com software computacional STATISTICA 8.0 utilizando equação exponencial $E_{1..9} = a + b \cdot e^{(c \cdot d)}$, que possibilita estimar os valores de °Brix para qualquer tempo da fermentação, com seus respectivos coeficientes na Tabela 1.4.

Tabela 1.4: Valores de a, b, c, d, R² e DQM da equação do tipo $E_{1..9} = a + b \cdot e^{(c \cdot d)}$ para o consumo de açúcares (°Brix) em relação ao tempo.

	a	b	c	d	R ²	DQM
E1	-7,05708	0,239016	4,623118	0,983010	95,43	1,30E ⁻⁰²
E2	-12,6151	0,228915	4,932675	0,988534	96,55	6,50E ⁻⁰³
E3	-17,8330	0,164210	5,477000	0,992034	97,14	3,66E ⁻⁰²
E4	-10,4765	0,168565	5,099189	0,983931	95,16	4,05E ⁻⁰⁵
E5	-13,3265	0,503575	4,167231	0,981522	95,51	1,05E ⁻⁰²
E6	-11,8562	0,159408	5,341809	0,985983	96,66	2,23E ⁻⁰²
E7	-170,274	0,017403	9,283834	0,999387	97,16	7,29E ⁻⁰³
E8	-278,204	0,364248	6,706404	0,999391	98,82	7,11E ⁻⁰³
E9	-29,6596	1,672745	3,429715	0,991926	97,52	7,76E ⁻⁰²

Capítulo 1

Valim et al. (2016) avaliaram o comportamento cinético de um fermentado de carambola (*Averrhoa carambola*) de mostos com valores de sólidos solúveis totais variando de 20,2 a 23,8°Brix durante um período de 9 dias de fermentação e obteve como valores finais entre 6 e 9°Brix. Enquanto Silva et al. (2003) obteve valores finais de 2°Brix para o fermentação do caldo obtido a partir de vagens de algaroba.

1.4.2.3 pH

O pH inicial do meio foi corrigido com ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 10% para 4,30 em todos os ensaios e monitorado a cada 2 horas durante o processo fermentativo. A Figura 1.11 exibe o comportamento cinético para cada ensaio.

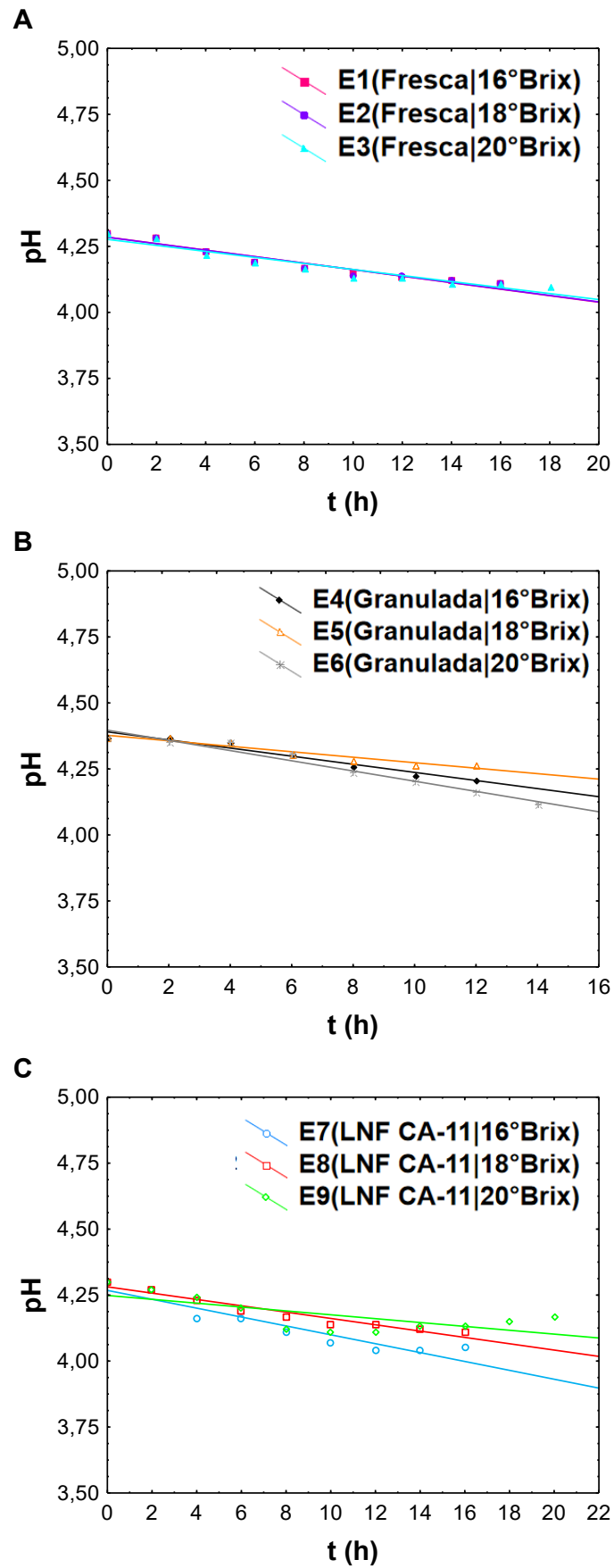


Figura 1.10: Valores de pH - (A): levedura fresca; (B): levedura granulada; (C): CA-11

Ocorreu uma diminuição do valor do pH de 4,3 para valores próximos de 4,1, essa variação discreta ocorre pela formação de etanol que possui comportamento de ácido fraco, caso houvesse a diminuição drástica do valor do pH indicaria a contaminação por bactérias acéticas e/ou bactérias butírica. Moodley e Kana (2019) relataram uma ligeira diminuição do pH de 4,55 para 4,23 durante a fermentação de folhas de cana-de-açúcar. Valim et al. (2016) observaram a diminuição dos valores de pH de 4,5 para 4,1 durante a obtenção de um fermentado de carambola.

1.4.2.4 $Y_{P/S}$

Os valores para o rendimento $Y_{P/S}$ (produto/substrato) no decorrer da fermentação encontram-se na Figura 1.12.

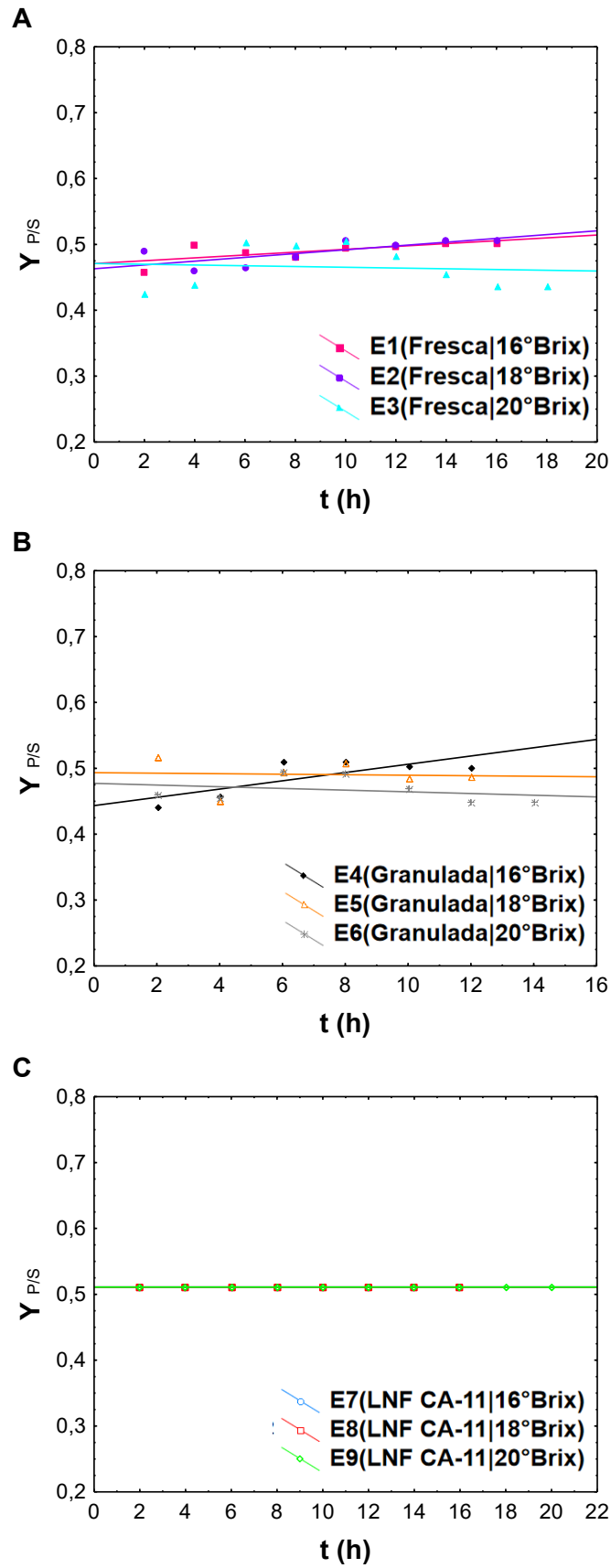


Figura 1.11: valores de $Y_{p/s}$ - (A): levedura fresca; (B): levedura granulada; (C): LNF CA-11

Capítulo 1

Os valores de $Y_{p/S}$ foram os maiores para todos os sólidos solúveis totais quando se utilizou a levedura LNF CA-11, entretanto os menores valores desse parâmetro foi com a levedura granulada. Papatetridis et al. (2018) obtiveram valores que variaram entre 0,364 e 0,419g/g.

1.4.2.5 Conversão (%)

Os valores para o rendimento conversão no decorrer da fermentação encontra-se na Figura 1.13.

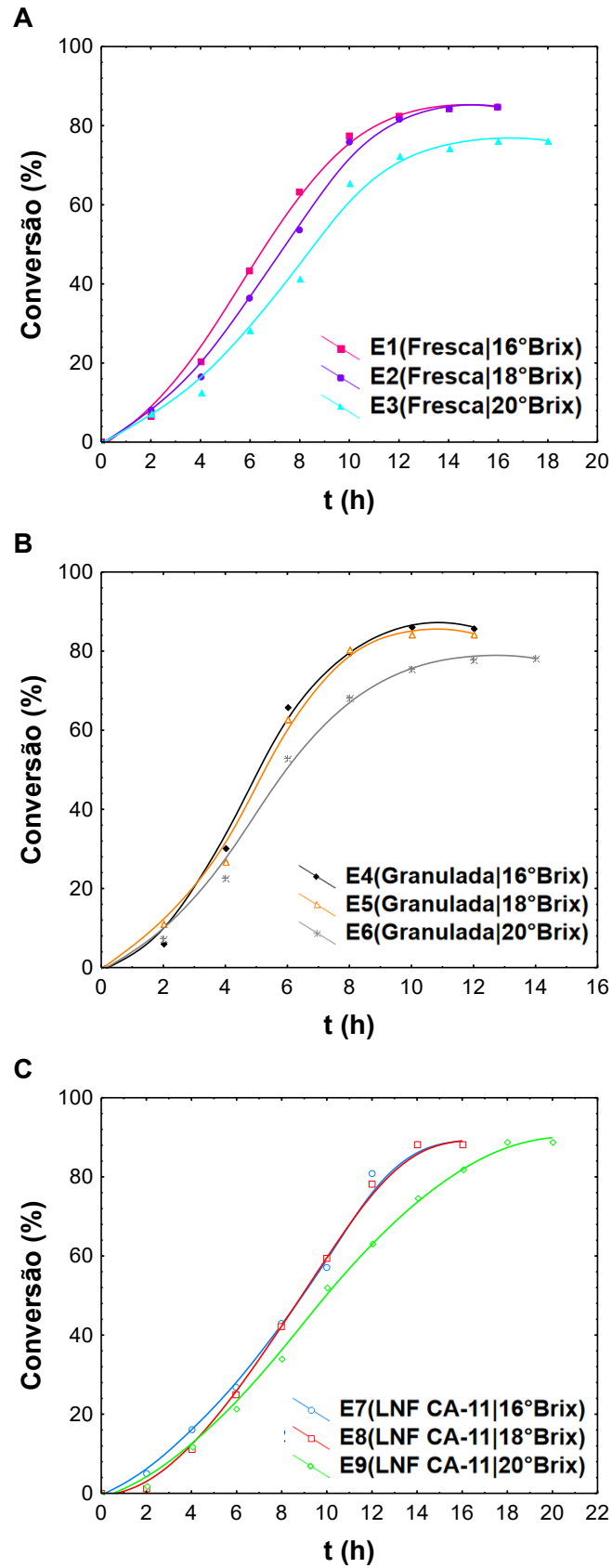


Figura 1.12: Valores de conversão (%) - (A): levedura fresca; (B): levedura granulada; (C): LNF CA-11

Capítulo 1

Os valores de conversão de substrato em produto variaram entre 76,32 e 89,04%, com a levedura LNF CA-11 apresentando os melhores resultados de conversão para todos os valores de sólidos solúveis totais, entretanto com a levedura fresca foi obtido os menores resultados, (84,8 e 76,3), para sólidos solúveis de 16 e 20°Brix. Valim et al. (2016) encontraram valores de conversão que variaram entre 75,30 e 94% na obtenção de um fermentado de carambola.

1.4.2.6 Produtividade (g.L⁻¹.h⁻¹)

Os valores de produtividade no decorrer da fermentação encontra-se na Figura 1.14.

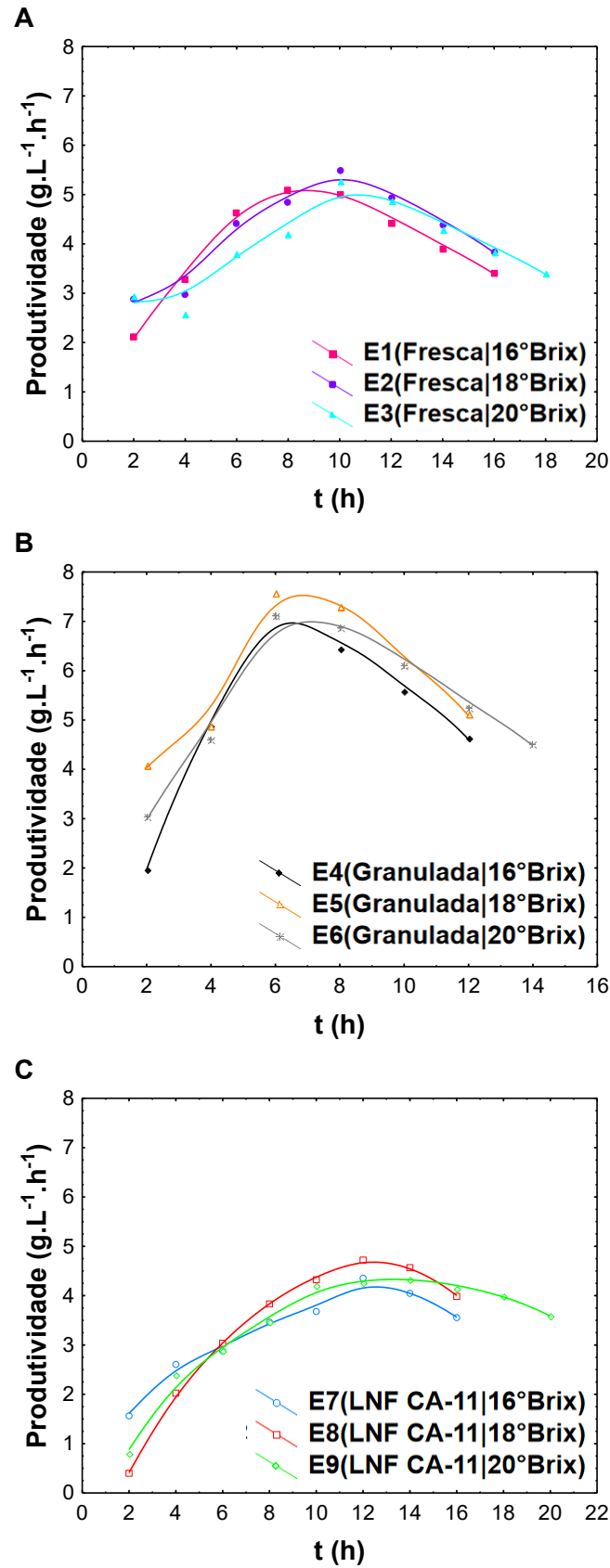


Figura 1.13: produtividade ($\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) - (A): levedura fresca; (B): levedura granulada; (C): LNF CA-11

Os valores finais de produtividade de etanol por hora variaram entre 3,42 e 5,11g.L⁻¹.h⁻¹, com a levedura granulada apresentando melhores resultados de produtividade para todos os valores de sólidos solúveis totais e a levedura fresca apresentou os menores resultados. Durante a fermentação utilizando-se a levedura granulada encontrou-se o maior pico no valor 7,58g.L⁻¹.h⁻¹ para o valor de sólidos solúveis de 18°Brix no período de 6h. Wijaya et al. (2018) encontraram valores de produtividade que variaram entre 3,95 e 4,33g.L⁻¹.h⁻¹ durante a fermentação do caldo dos colmos de sorgo sacarino.

1.4.3 Cálculo de produtividade, rendimento teórico, percentual de conversão e produção de álcool por quilograma de vagem.

Todos os valores de produtividade, rendimento teórico, percentual de conversão e produção de álcool por quilo de vagem foram tratados pelo software ASSISTAT versão 7.7 beta (2016) aplicando teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. As médias que receberam a classificação aA são as maiores e melhores médias estatisticamente, médias com mesma classificação são iguais estatisticamente.

1.4.3.1 Produtividade (g L⁻¹ h⁻¹)

Os valores de produtividade (g L⁻¹ h⁻¹), Tabela (1.5), foram calculados pela equação (1.1).

Tabela 1.5: Médias de interação fator 1 (Fermento) x fator 2 (°Brix), (A x B) para a produtividade (g L⁻¹ h⁻¹)

A (fermento)	B(°Brix)		
	B1 (16)	B2 (18)	B3 (20)
A1 (fresco)	3,4190cB	3,8464cA	3,4044cB
A2 (granulado)	4,6244aB	5,1066aA	4,5086aC
A3 (CA11)	3,5500bB	3,9900bA	3,5900bB
dms para colunas = 0,0703			dms para linhas = 0,0703
			CV% = 0,84

O melhor valor médio da produtividade obteve-se para o fermento granulado e a teor de sólidos solúveis de 18°Brix, valor esse 5,1066g.L⁻¹.h⁻¹, que é um parâmetro relevante quando se trabalha com um processo contínuo de fermentação.

1.4.3.2 Rendimento teórico ($Y_{p/s}$)

Os valores do rendimento teórico ($Y_{p/s}$), Tabela (1.6) foram calculados pela equação (1.4).

Tabela 1.6: Médias de interação fator 1 (Fermento) x fator 2 (°Brix), (A x B) para o rendimento do produto ($Y_{p/s}$)

A (fermento)	B (°Brix)		
	B1 (16)	B2 (18)	B3 (20)
A1 (fresco)	0,5024aA	0,5065aA	0,4355cB
A2 (granulado)	0,5013aA	0,4878bB	0,4486bC
A3 (CA11)	0,5110aA	0,5110aA	0,5110aA
dms para colunas = 0,0105			dms para linhas = 0,0105
			CV% = 1,03

A levedura LNF CA-11 apresentou os melhores valores médios de rendimento teórico para todos os valores de sólidos solúveis, mostrando um comportamento semelhante independentemente da concentração de substrato.

1.4.3.3 Percentual de conversão

Os valores para o percentual de conversão, Tabela (1.7) foram calculados pela equação (1.6).

Tabela 1.7: Médias de interação fator 1 (Fermento) x fator 2 (°Brix), (A x B) para o percentual de conversão em produto

A (fermento)	B (°Brix)		
	B1 (16)	B2 (18)	B3 (20)
A1 (fresco)	84,8011bA	84,8010bA	78,9948cB
A2 (granulado)	86,0241bA	84,4386bB	78,2779bC
A3 (CA11)	88,0533aA	88,0533aA	88,3667aA
dms para colunas = 1,4712			dms para linhas = 1,4712
			CV% = 0,84

Os melhores valores médio de conversão obtidos foram para a levedura LNF CA-11, evidenciando sua maior eficiência na conversão substrato em produto.

1.4.3.4 Produção de álcool por quilograma de vagem ($L Kg^{-1}$)

Os valores para a produção de álcool por quilo de vagem ($L Kg^{-1}$), Tabela (1.8) foram calculados pela equação (1.7)

Tabela 1.8: Médias de interação fator 1 (Fermento) x fator 2 (°Brix), (A x B) para a produção média de álcool por quilograma de vagem

A (fermento)	B (°Brix)		
	B1 (16)	B2 (18)	B3 (20)
A1 (fresco)	0,1820bA	0,1820bA	0,1631cB
A2 (granulado)	0,1846bA	0,1812bA	0,1680bB
A3 (CA11)	0,1890aA	0,1890aA	0,1911aA
dms para colunas = 0.0023			dms para linhas = 0.0029
			CV% = 1,10

Quando se utilizou a levedura LNF CA-11 obteve-se os melhores resultados para a produção de álcool por quilograma de vagem para todos os valores de sólidos solúveis totais, sendo o melhor resultado para o meio com 20°Brix. A levedura fresca apresentou os menores valores quando o meio continha 16 e 20°Brix, sendo o pior resultado para o de 20°Brix. A produção média de álcool por quilograma de cana de açúcar foi de 0,085 a 0,09 ($L.Kg^{-1}$).

1.4.4 Características do bioetanol

O bioetanol produzido foi caracterizado pela metodologia especificada pela Agência Nacional de Petróleo, Biocombustíveis e gás natural (ANP), e posteriormente comparados com os parâmetros por ela estabelecidos. Na Tabela (1.9) encontra-se os valores da caracterização físico-química do melhor produto obtido que foi com com a levedura LNF CA-11 e 20°Brix.

Tabela 1.9: Características físico-químicas do bioetanol de primeira geração confrontadas com a legislação vigente.

Característica	Unidade	Limite			Resultado
		EAC	EHC	EHC P2	
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas (LII)			(LII)
Cor	-	4	5		5
Acidez total, máx. (em miligramas de ácidoacético)	mg/L	30			28,2
Condutividade elétrica, máx.	µS/m	300			282,33
Massa específica a 20°C.	kg/m ³	791,5 max	805,2 a 811,2	799,7 a 802,8	809
Teor alcoólico	% massa	99,3 min.	92,5 a 94,6	95,5 a 96,5	94,2
Potencial hidrogeniônico (pH)			6 a 8		6,28
Teor de etanol, mín.	% volume	98	94,5	96,3	95,5
Resíduo por evaporação, máx.	mg/100mL	5			-

Obteve-se um bioetanol incolor, livre de impurezas, com acidez titulável de 28,2 mg de ácido acético, condutividade elétrica de 282,33µS/m, com massa específica de 809 Kg m⁻³, teor alcoólico de 95,5°GL, pH de 6,28 e não apresentou resíduo por evaporação em 100ml. Atendendo aos parâmetros preestabelecidos pela ANP.

1.5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos conclui-se que:

- ✓ O fermento granulado diminui em média quatro horas o processo de fermentação se comparado ao fermento fresco.
- ✓ Os experimentos E7, E8 e E9 (fermento LNF CA-11) conduziram aos melhores rendimentos em produto.
- ✓ O experimento E5 (fermento granulado e 18°Brix) proporcionou o melhor rendimento em produtividade.
- ✓ Dos 3 fermentos utilizados nessa pesquisa, o que contribuiu para uma maior produção do bioetanol de primeira geração com teor alcoólico de 95,5°GL, foi o LNF CA-11 com o meio de 20°Brix, além de atender à legislação vigente.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, L. A.; FABRICANTE, J. R.; OLIVEIRA, F. X. Biological invasion by *Prosopis juliflora* (Sw.) DC.: Impacts on diversity and structure of the shrubby-arboreal component of caatinga in the state of Rio Grande do Norte, Brazil. **Acta Botanica Brasilica**, v. 23, n. 4, p. 935–943, 2009.

ANP. Ranp 19 - 2015. **Resolução Anp Nº 19, De 15.4.2015**, p. 1–21, 2015.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA E DIGESTIBILIDADE DA VAGEM DE ALGAROEIRA (*PROSOPIS JULIFLORA*, (SW) DC) SUBMETIDA A DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS. **Revista Caatinga**, v. 22, n. 1, p. 257–263, 2009.

CHONG, T. Y.; CHEAH, S. A.; ONG, C. T.; WONG, L. Y.; GOH, C. R.; TAN, I. S.; FOO, H. C. Y.; LAM, M. K.; LIM, S. Techno-economic evaluation of third-generation bioethanol production utilizing the macroalgae waste: A case study in Malaysia. **Energy**, v. 210, 2020

DAMASCENO, G. A. DE B.; FERRARI, M.; GIORDANI, R. B. *Prosopis juliflora* (SW) D.C., an invasive specie at the Brazilian Caatinga: phytochemical, pharmacological, toxicological and technological overview. **Phytochemistry Reviews**, v. 16, n. 2, p. 309–331, 2017.

GUSMÃO, R. P. et al. Particle size, morphological, rheological, physicochemical characterization and designation of minerals in mesquite flour (*Prosopis juliflora*). **Journal of Cereal Science**, v. 69, p. 119–124, 1 maio 2016.

HUMBERTO VILAR DA SILVA, J. et al. **Valores Energéticos e Efeitos da Inclusão da Farinha Integral da Vagem de Algaroba (*Prosopis juliflora* (Sw.) D.C.) em Rações de Poedeiras Comerciais**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.cft.ufpb.br>. Acesso em: 6 ago. 2020.

HUMBERTO VILAR DA SILVA, J. et al. **Uso da Farinha Integral da Vagem de Algaroba (*Prosopis juliflora* (Sw.) D.C.) na Alimentação de Codornas Japonesas**. [s.l: s.n.].

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. 1ª Edição Digital. **Métodos físicos-químicos para análise de Alimentos**, 2008.

KUL, B. S.; CINIVIZ, M. Assessment of waste bread bioethanol-gasoline blends in respect to combustion analysis, engine performance and exhaust emissions of a SI engine. **Fuel**, v. 277, 2020.

LEE, J. H.; YOO, H. Y.; LEE, SOO, K. L.; CHUN, Y.; KIM, H. R.; BANKEEREE, W.; LATRAKUL, P.; PUNNAPAYAK, H.; PRASONGSUK, S. Significant impact of casein hydrolysate to overcome the low consumption of glycerol by *Klebsiella aerogenes* ATCC 29007 and its application to bioethanol production. **Energy Conversion and Management**, v. 221, 2020.

LIU, J. C.; CHANG, W. J.; HSU, T. C.; CHEN, H. J.; CHEN, Y. C. Direct fermentation of cellulose to ethanol by *Saccharomyces cerevisiae* displaying a bifunctional cellobiohydrolase gene from *Orpinomyces* sp. Y102. **Renewable Energy**, v. 159, p.

1029-1035, 2020.

NAGHSHBANDI, M. P.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; GUPTA, V. K.; SULAIMAN, A.; KARIMI, K.; MOGHIMI, H.; MALEKI, M. Progress toward improving ethanol production through decreased glycerol generation in *Saccharomyces cerevisiae* by metabolic and genetic engineering approaches. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V. 115, 2019

PATNAIK, P.; ABBASI, T.; ABBASI, S. A. *Prosopis* (*Prosopis juliflora*): blessing and bane. **Tropical Ecology**, v. 58, n. 3, p. 455–483, 2017.

ROVIERO, J. P. **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA-UNESP CÂMPUS DE JABOTICABAL BIOMASSA DERIVADA DE CANA-DE-AÇÚCAR E CANA ENERGIA SUBMETIDAS A HIDRÓLISE ÁCIDA E ENZIMÁTICA PARA PRODUÇÃO DE ETANOL**. [s.l: s.n.].

SHARMA, B.; LARROCHE, C.; DUSSAP, C. G. Comprehensive assessment of 2G bioethanol production. **Bioresource Technology**, v. 313, 2020

VALIM, F. P.; AGUIAR-OLIVEIRA, E.; KAMIMURA, E. S.; ALVES, V. D.; MALDONADO, R. R. Production of Star Fruit Alcoholic Fermented Beverage. **Indian Journal of Microbiology**, v. 56, n. 4, p. 476-481, 2016.

VENTURINI FILHO, W.G. **Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas. Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. Volume 3. Fundação Cargill. 2003.

VILELA, A. F. **Estudo da adequação de critérios de boas práticas de fabricação na avaliação de fábricas de cachaça de alambique**. 2005. 96f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2005.

WALTER, K. J; ARMSTRONG, K. V. Benefits, threats and potential of *Prosopis* in South India. **Forests, Trees and Livelihoods**, v. 23, n. 4, p. 232–247, 2014.

WIJAYA, H.; SASAKI, K.; KAHAR, P.; YOPI; KAWAGUICI, H.; SAZUKA, T.; OGINO, C.; PRASETYA, B.; KONDO, A. Repeated ethanol fermentation from membrane-concentrated sweet sorghum juice using the flocculating yeast *Saccharomyces cerevisiae* F118 strain. **Bioresource Technology**, v. 265, p. 542-547, 2018.

ZHANG, C.; XUE, Q.; HOU, J.; MOHSIN, A.; ZHANG, M.; GUO, M.; ZHU, Y.; BAO, J.; WANG, J.; XIAO, W.; CAO, L. In-Depth Two-Stage Transcriptional Reprogramming and Evolutionary Engineering of *Saccharomyces cerevisiae* for Efficient Bioethanol Production from Xylose with Acetate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 67, n. 43, p. 12002-12012, 2019

CAPÍTULO 2

**ESTUDO DO PROCESSO DE SECAGEM DO RESÍDUO DA VAGEM DE
ALGAROBA (*Prosopis Juliflora Sw DC*)**

2.1 INTRODUÇÃO

A algarobeira (*Prosopis juliflora* (Sw.) D.C.) é classificada como uma leguminosa arbórea, não oleaginosa, subfamília Fabaceae, pertencente ao gênero *Prosopis*, nativa das terras áridas das Américas e da África, foi introduzida no Brasil 1942, no estado de Pernambuco, com o propósito de amplificar a disponibilidade de recursos naturais principalmente para nutri animais e também para ser uma possibilidade de reflorestamento em áreas desmatadas da Caatinga (BRITO, 2018).

O principal componente dos produtos agrícolas é a água e está associada diretamente com a atividade biológica, por isso para garantir a longevidade a tais produtos é necessário que operações unitárias de conservação sejam aplicadas. A secagem, por sua vez, é um processo muito utilizado na redução do teor de água dos produtos biológicos, assegurando a qualidade e estabilidade, desacelerando as reações químicas e microbiológicas de deterioração. Neste processo, ocorre uma transferência de massa entre o produto e o ar ao seu redor, até que o teor de umidade de equilíbrio seja alcançado com a umidade relativa de equilíbrio associada (SCHEMMINGERA; MBUGEB; HOFACKER, 2019).

Na indústria o estudo da secagem de produtos agrícolas e seus resíduos, fundamental para que os equipamentos sejam dimensionados e otimizados de maneira eficiente, além de possibilitar a adaptação daqueles já existentes de modo que a aplicação dos produtos e dos métodos estudados sejam efetuados de maneira comercialmente viável. De acordo com Martins (2015) a simulação matemática com base na secagem de camadas delgadas pode ser efetuada através da aplicabilidade de um modelo matemático que descreva de maneira satisfatória a perda da água em razão do tempo durante o processo.

Dada a importância do processo de secagem de produtos agrícolas e seus resíduos, tendo em vista a escassez de informações na literatura a respeito dos fenômenos que ocorrem durante a secagem do resíduo das vagens de algaroba, estabeleceu-se como objetivo para este trabalho de pesquisa : analisar as curvas da cinética de secagem do resíduo da vagem de algaroba utilizando temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C; utilizar modelos matemáticos que se ajustem aos dados experimentais obtidos; analisar o comportamento da difusividade efetiva utilizando geometria de placa plana; determinar a energia de ativação e as propriedades termodinâmicas (entalpia, entropia e energia livre de Gibbs).

2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.2.1 Algaroba

A algarobeira (*Prosopis juliflora* (SW) DC) é uma árvore da família das leguminosas pertencentes ao gênero *Prosopis*, do qual acha-se mais de 40 espécies, espalhadas em três continentes: América, Ásia e África (OLIVEIRA JÚNIOR, 2017).

De acordo com Santos (2015) as principais características da algarobeira referente a essa espécie são espinhos inermes e germinados, ramos ascendentes, flores amareladas-esverdeadas em forma de espigas e agrupadas em inflorescências do tipo racimos, suas flores são actinomorfas, bissexuais e apresentam dez estames, cinco sépalas e cinco pétalas, já os seus frutos apresentam coloração amarelo-palha, na forma do tipo lomento drupáceo, normalmente falcado, reto e dificilmente na forma de espiral.

Em meio as espécies florestais inseridas no Brasil, a algaroba (*Prosopis juliflora* (Sw) D.C.) destaca-se por ser pouco exigente em água, o que torna uma característica importante para o Nordeste brasileiro, em especial para a região do semiárido que se caracteriza pela baixa precipitação anual (ANDRADE et al., 2010). As algarobeiras possuem dois períodos de produção, um de maior intensidade que acontece na estação da primavera, entre os meses de setembro e novembro e outro que acontece entre os meses de abril e junho (RIBASKI et al., 2009).

Segundo Silva (2001), no Brasil a algarobeira é considerada uma espécie fundamental para a região Nordeste, principalmente por suas inúmeras utilidades, bem como: produção de madeira, carvão vegetal, estacas, alimentação animal e humana, apicultura, reflorestamento, e sombreamento, considerada uma cultura de valor econômico e social. A algaroba é considerada uma árvore de múltiplo uso já que ela tanto oferece recursos a serem utilizados pelo homem, como também apresenta características agrossilviculturais que favorecem o ambiente onde ela vegeta (SANTOS, 2015).

A maioria dos estudos referentes a caracterização físico-química das vagens da algarobeira, demonstra claramente sua importância para a geração de novas fontes renováveis de alimentos, combustíveis e diversos produtos em várias regiões do Planeta (SILVA, 2009).

2.2.2 Secagem

A secagem é o processo que consiste em remover a água dos produtos por evaporação até um nível que preserve, durante o armazenamento, a qualidade fisiológica da semente ou a aparência e qualidade nutritiva para alimentação humana e/ou animal dos grãos (SOUSA, 2017). Entre os diferentes mecanismos que buscam a conservação de alimentos, a secagem é uma operação unitária da qual consiste em retirar a umidade do alimento por meio do provimento de calor, efetuando a evaporação da água contida em seu interior, podendo ser de forma convencional ou em larga escala (SILVA, 2015).

Destacando-se como um processo tradicional que não requer dificuldades em sua operação se comparado a processos de maior complexidade, a secagem promove a conservação, facilita o transporte e auxilia em etapas de produção para formulação de alimentos, concedendo ao método, um cunho técnico (CARDOSO, 2017).

Em um produto biológico parte do líquido se encontra de forma relativamente livre, dentro de capilares, enquanto que parte se mantém dentro das células que, durante o processo, vão saindo lentamente por difusão da água através da membrana celular (GUSMÃO, 2015). Segundo Sousa (2017) a secagem que ocorre no interior dos produtos biológicos pode ser dividida em dois períodos distintos, um denominado período com taxa de secagem constante e outro período de taxa de secagem decrescente. Quando estão sendo secados de maneira individual ou em camada delgada, vários produtos biológicos apresentam a perda de água a uma taxa constante durante o período inicial de secagem, posteriormente um período de secagem a taxa decrescente (Figura 2.1).

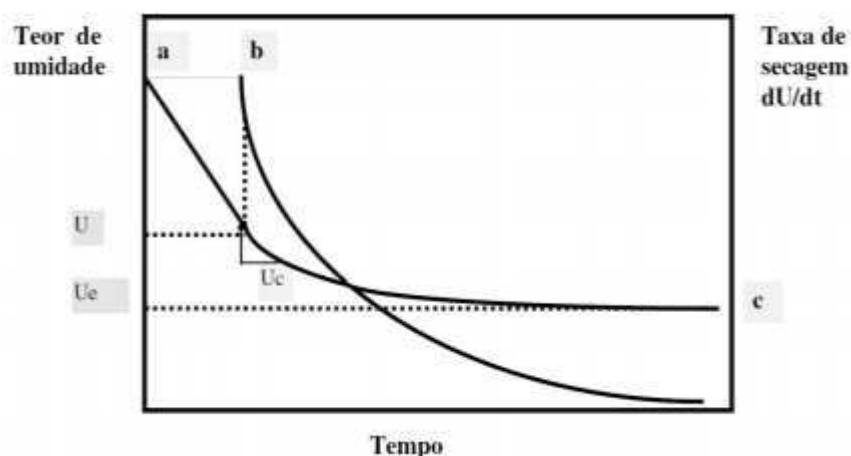


Figura 2.1: Comportamento da secagem de um produto biológico (ab = período de secagem a taxa constante, bc = período de secagem a taxa decrescente) (CAVALCANTI-MATA, 1997)

De acordo com Martins (2015) as principais características do ar que podem ser controladas nas curvas de secagem dos produtos agrícolas são a temperatura e a velocidade do ar de secagem, consideradas como as mais fáceis de serem controladas durante o processo de secagem, sendo essas variáveis controladas em secadores convencionais, já a umidade relativa do ar é uma variável mais difícil de ser controlada, devido à complexidade e ao custo dos equipamentos utilizados.

2.2.3 Cinética de secagem e modelos matemáticos

A cinética de secagem consiste na rapidez com que o produto biológico perde água durante o processo de secagem (SOUSA, 2017). Ao analisar as curvas de secagem é possível se obter informações importantes para o desenvolvimento de processos e para o dimensionamento de equipamentos, sendo possível estimar o tempo de secagem de determinada quantidade de produto, além do gasto energético, que refletirá no custo de processamento, influenciando no preço final do produto (VILELA; ARTHUR, 2008).

Para estudar a cinética de secagem de produtos agrícolas os pesquisadores submetem camadas delgadas destes produtos a secagem, em leito fixo, e acompanham a variação de massa dos mesmos no decorrer do processo, conseguindo assim descrever a curva de secagem destes produtos (MARTINS, 2015).

De acordo com Gusmão (2015) as curvas de secagem em camada delgada variam com a espécie, variedade, condições ambientais, métodos de preparo pós-colheita, entre outros fatores. Diante do exposto, vários modelos matemáticos têm sido utilizados para descrever o processo de secagem de produtos agrícolas embora na maioria das vezes as relações semiempíricas e empíricas se venham mostrando como melhores opções para prever a secagem de grãos e sementes apesar de sua validade estar restrita às condições sob as quais os dados experimentais foram obtidos (BROOKER et al., 1992).

A aplicação dos modelos matemáticos para prever a cinética de secagem pode ser dividida em três grupos: teóricos, semiteóricos e empíricos. Segundo Sousa (2017) os modelos teóricos consideram o mecanismo de transporte de massa e calor no interior do produto e consiste em sistemas de equações diferenciais que relacionam o teor de água e temperatura, já os modelos empíricos são resultados de ajustes de curvas de dados obtidos experimentalmente. Os modelos matemáticos de um sistema, conseguem por meio de equações, efetuar a aproximação dos dados experimentais adquiridos, levando em

Capítulo 2

consideração o modelo que tenha maior precisão, e ainda promover o ajuste do modelo ao experimento (ALVES, 2019).

2.3 MATERIAL E MÉTODOS

2.3.1 Local dos experimentos

O presente estudo foi desenvolvido no Laboratório de Secagem de produtos da Unidade Acadêmica de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campus I.

2.3.2 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada foi obtida a partir da prensagem das vagens de algaroba utilizando prensa hidráulica manual, com força equivalente a 20 toneladas. As vagens foram adquiridas no município de Sumé – PB e antes de serem submetidas a prensagem, foram higienizadas e sanitizadas em solução de hipoclorito de sódio a 200 ppm por 15 minutos.

2.3.3 Secagem

Utilizou-se para o estudo da otimização da secagem do resíduo da algaroba, uma estufa com circulação de ar forçado, com velocidade do ar fixa de 1,5 m/s, sob as temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C. O resíduo foi distribuído e pesado em triplicata, em cestas de alumínio teladas, com as seguintes dimensões 8 cm x 2 cm x 8 cm. As cestas foram dispostas em uma haste de metal, conforme a Figura 15, a fim de facilitar a circulação do ar de secagem e consequentemente permitir a uniformidade da secagem.



Figura 2.2: Estufa com circulação de ar forçado

Capítulo 2

Durante os 30 primeiros minutos de secagem foram realizadas pesagens do conjunto (cesta + amostra) a cada 5 minutos. A partir deste tempo as pesagens foram realizadas a cada 10 minutos por 1 hora. Em seguida foram feitas pesagens em intervalos de 15 minutos por 45 minutos, posteriormente os intervalos passaram a ser de 30 minutos durante 1 hora e logo após a cada 1 hora, até que não existisse mais variação significativa da massa da amostra. Os dados experimentais coletados foram expressos na forma de razão de teor de água (X^*) conforme mostra a Equação 2.1:

$$RX = \frac{X_{bs} - X_e}{X_{bs\ inicial} - X_e} \quad (2.1)$$

onde:

RX = razão de teor de água (adimensional);

X_e = teor de água de equilíbrio, decimal (base seca);

X_{bs} = teor de água, decimal (base seca);

$X_{bs\ inicial}$ = teor de água inicial, decimal (base seca).

2.3.4 Cinética de secagem

Os dados experimentais da secagem do resíduo das vagens de algaroba foram ajustados utilizando-se o programa computacional Statistica 7.0. Os modelos matemáticos de regressão não-linear utilizados para prever o experimento da secagem estão apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Modelos matemáticos de regressão não-linear utilizado.

Designação do Modelo	Modelo
Page modificada	$RX = \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{ef}}{4L^2} \cdot t^n\right)$
Fick (1º termo da série)	$RX = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{ef}}{4L^2} \cdot t\right)$
Midilli et al. Modificada	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t$
Cavalcanti-Mata modificada	$RX = a_1 \cdot \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{ef}}{4L^2} \cdot t^{N_1}\right) + a_2 \cdot \exp\left(-\frac{9 \cdot \pi^2 \cdot D_{ef}}{4L^2} \cdot t^{N_2}\right)$

t = tempo em minutos; a₁, a₂, a₃, a, b e n = são constantes do modelo.

Para determinação da difusividade efetiva da massa constante no interior do grão, foi utilizada a teoria da difusão, fundamentada na segunda lei de Fick representado pela seguinte equação linear:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla D_{ef} \cdot \nabla X \quad (2.2)$$

onde,

D_{ef} = difusividade efetiva, m² s⁻¹;

X = teor de água, % b.s.;

t = tempo, s.

A relação entre a difusividade efetiva e a temperatura de secagem foi descrita através da equação de Arrhenius.

$$D_{ef} = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.3)$$

onde,

Capítulo 2

D_0 = coeficiente de difusão limite, $m^2 s^{-1}$;

E = energia de ativação, $J mol^{-1}$;

R = constante universal dos gases, $J mol^{-1} K^{-1}$.

Os coeficientes da expressão de Arrhenius pode ser obtidos linearizando a Equação 3 com a aplicação do logaritmo na seguinte forma:

$$\ln Def = \ln D_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.4)$$

Foi apresentado por Cranck (1975) um grande número de soluções analíticas em forma de série para a equação de difusão para condições iniciais e de contornos variados.

Considerando materiais homogêneos com coeficiente de difusão constante, a teoria da difusão líquida pode ser representada pela seguinte equação:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = Def \left(\frac{\partial^2 X}{\partial r^2} + \frac{c \partial X}{r \partial r} \right) \quad (2.5)$$

Onde c é igual a 0, para corpos planos, 1 para corpos cilíndricos, 2 para corpos esféricos e r distância radial ou espessura.

Para um produto com forma aproximada a uma placa plana, com espessura L , considerando a distribuição de água inicialmente uniforme e ausência de resistência térmica, a solução analítica da Equação 2.5 é expressa por:

$$RX = \frac{8}{\pi^2} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \exp \left[-(2i+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot Def \frac{t}{4l^2} \right] \quad (2.6)$$

em que,

RX = razão de teor de água, adimensional;

i = número de termos;

Def = difusividade efetiva, $m^2 s^{-1}$;

$l = \frac{1}{2} L$

t = tempo, s.

Com base na determinação dos coeficientes de difusão de sublimação determina-se a energia de ativação (E_a) do processo, por meio da equação de Arrhenius, Equação 3.32 (HORN et al., 2010).

$$\alpha = D_0 \exp\left(\frac{E_a}{8,314 T}\right) \quad (3.32)$$

em que,

T - temperatura em Kelvin,

D_0 - constante,

R - constante universal dos gases, 8,314 J mol⁻¹K⁻¹

E_a - energia de ativação (J mol⁻¹).

A determinação da energia de ativação possibilitou o cálculo das diferentes propriedades termodinâmicas, como: entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, utilizando-se o método descrito por Jideani e Mpotokwana (2009), de acordo com as seguintes equações:

$$\Delta H = \Delta E - RT \quad (2.7)$$

$$\Delta S = R \left[\ln D_0 - \ln\left(\frac{k_b}{k_p}\right) - \ln T \right] \quad (2.8)$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta T \quad (2.9)$$

em que:

ΔH = entalpia, J mol⁻¹;

ΔS = entropia, J mol⁻¹ K⁻¹;

ΔG = energia livre Gibbs, J mol⁻¹;

k_b = constante de Boltzmann, 1,38 x 10⁻²³ J K⁻¹;

h_p = constante de Planck, 6,626 x 10⁻³⁴ J s⁻¹.

Os critérios de avaliação utilizados para identificar o melhor ajuste dos modelos aos dados experimentais foram o coeficiente de determinação (R^2), o coeficiente de determinação ajustado (R_a^2), o desvio quadrático médio (DQM), o desvio padrão da estimativa (SE) e o erro médio relativo (P), conforme descritos nas seguintes equações:

$$DQM = \sqrt{\frac{\sum(RX_{exp} - RX_{pre})^2}{N}} \quad (2.10)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (2.11)$$

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{Y - \hat{Y}}{Y} \right) \quad (2.12)$$

onde:

RX_{exp} = Razão do teor de água obtida experimentalmente;

RX_{pre} = Razão do teor de água predita pelo modelo matemático;

n = Número de observações ao longo do experimento;

SE = Erro padrão estimado;

Y = Valor observado experimentalmente;

\hat{Y} = Valor calculado pelo modelo;

GLR = Grau de liberdade do modelo;

P = Erro médio relativo.

$$R_a^2 = 1 - \left(\frac{n - 1}{n - (p + 1)} \right) (1 - R^2) \quad (2.13)$$

em que

R_a^2 = Coeficiente de determinação ajustado

n = número de dados

p = número de coeficientes da equação

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 Cinética de secagem e aplicação dos modelos matemáticos

Na Tabela 2.2 encontram-se os parâmetros referentes aos modelos matemáticos de Page, Midilli e Cavalcanti Mata, ajustados à cinética de secagem do resíduo da algaroba nas temperaturas de 50 a 80°C, e constam também os valores estatísticos dos coeficientes de determinação (R^2), coeficiente de determinação ajustado (R^2_a), erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE) e o desvio quadrático médio (DQM). Estes coeficientes obtidos foram utilizados como critério para avaliar a eficiência dos modelos descritos para prever o fenômeno de secagem do resíduo da vargem de algaroba.

Entre os modelos matemáticos estudados, observou-se que a magnitude do parâmetro “k” para os modelos de Page e Cavalcanti Mata, mostrou tendência crescente com o aumento da temperatura de secagem. Comportamento semelhantes aos encontrados neste trabalho foram observados por Gusmão (2015) na secagem de algaroba e na secagem da casca do maracujá por Nascimento et al. (2018). Segundo Araújo et al. (2017) o parâmetro “k” é a “constante de secagem” que representa as condições externas de secagem, que pode ser utilizada como uma aproximação para identificar o efeito da temperatura, estando relacionada com a difusividade efetiva no processo de secagem no tempo decrescente.

Percebe-se, na Tabela 2.3, que os valores do parâmetro “n” da equação de Page apresenta comportamento crescente com o aumento da temperatura de secagem. Leite et al. (2017) estudando a secagem da casca do abacaxi e Silva et al. (2019) na secagem da casca de jaca, observaram o mesmo comportamento do parâmetro “n” aplicando o modelo de Page aos seus dados experimentais. Segundo Mendonça et al. (2015) o parâmetro “n” possui um efeito de moderação no tempo de secagem, corrigindo os prováveis erros de negligência da resistência interna ao transporte de água.

Para os modelos de Midilli e Cavalcanti Mata os parâmetros “a” e “b” apresentaram comportamento aleatório, indicando que estas variáveis estão mais relacionadas com ajustes matemáticos do que com a temperatura de secagem, este fato também foi observado por Nascimento et al. (2015) em seu estudo sobre secagem de vargens de algaroba nas temperaturas de 60, 70 e 80°C.

Tabela 2.2: Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos de Page, Midilli e Cavalcanti-Mata aos dados experimentais da secagem do resíduo de vargem de algaroba para as temperaturas de 50 a 80°C.

Temperatura(°C)		Parâmetros									
Page	k	n					R² (%)	R²_a (%)	P (%)	SE	DQM
50	0,0017	1,2444					99,97	99,96	3,37	0,011	0,011
60	0,0022	1,2532					99,96	99,95	2,55	0,008	0,0078
70	0,0027	1,2555					99,98	99,97	3,20	0,007	0,0065
80	0,0030	1,2934					99,96	99,95	1,42	0,010	0,0099
Midilli	a	k	n			b	R² (%)	R²_a (%)	P (%)	SE	DQM
50	0,9825	0,0023	1,3470			1x10 ⁻⁵	99,99	99,98	2,33	0,003	0,0032
60	0,9862	0,0018	1,2940			2x10 ⁻⁵	99,98	99,97	1,76	0,002	0,0019
70	0,9875	0,0023	1,2924			2x10 ⁻⁵	99,98	99,97	2,95	0,002	0,0014
80	0,9825	0,0023	1,3470			1x10 ⁻⁵	99,97	99,96	1,99	0,002	0,0022
Cavalcanti-Mata	a₁	k₁	n₁	a₂	n₂	a₃	R² (%)	R²_a (%)	P (%)	SE	DQM
50	0,2590	0,0015	1,2713	0,7299	1,0279	-0,0014	99,98	99,97	2,12	4,8x10 ⁻⁴	0,0004
60	1,0003	0,0019	1,2798	-0,5409	0,9674	0,5262	99,98	99,97	1,66	8,2x10 ⁻⁴	0,0007
70	0,0919	0,0022	1,3016	0,8945	0,8963	0,0008	99,98	99,97	3,06	3,3x10 ⁻⁴	0,0003
80	1,0181	0,0048	1,1821	-0,0784	0,0111	0,0693	99,89	99,86	3,40	5,3x10 ⁻⁴	0,0099

Capítulo 2

Os modelos matemáticos ajustados aos dados experimentais, mostrados na Tabela 2.3, demonstraram que os valores do coeficiente de determinação ajustado (R^2_a) foram superiores a 99,97%, portanto todos os modelos matemáticos avaliados apresentaram um ajuste satisfatório para descrever o processo de secagem do resíduo da vagem de algaroba nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C.

Entretanto, de acordo Corrêa et al. (2010) em processos de secagem, o coeficiente de determinação (R^2) para modelos não lineares não é uma boa ferramenta de tomada de decisão, sendo necessária a análise conjunta de outros parâmetros estatísticos. Desta forma, utiliza-se os valores dos erros médio relativo (P) e estimado (SE) (MADAMBA et al., 1996) e segundo Martins et al. (2014) nestes casos os dados de DQM podem ser considerados para complementar o critério de avaliação.

Observa-se, na Tabela 2.3, que todos os modelos apresentaram baixos valores do erro médio estimado (SE) e magnitudes do erro médio relativo (P) inferior a 10%, sinalizando serem adequados para descrição do processo segundo Mohapatra & Rao (2005). De acordo com Botelho et al. (2018) uso do desvio padrão da estimativa é interessante por medir o erro cometido pelo modelo na mesma unidade física da variável estimada.

Neste estudo, verificou-se que todos os modelos alcançaram alto grau de ajuste com valores de DQM, iguais ou inferiores a 0,011. Porém ao se analisar todos os parâmetros (R^2_a , P, SE e DQM) em conjunto, notou-se um ajuste mais elevado no modelo Cavalcanti Mata com seis constantes, este resultado mostra que esse foi o modelo mais representativo para a secagem do resíduo da vagem de algaroba. A superioridade desta equação matemática não linear pode ser atribuída ao maior número de parâmetros de ajustes (MIDILLI et al., 2002 apud MENDONÇA et al., 2015).

Gusmão et al. (2016) ao estudar a cinética de secagem da vagem da algaroba também encontrou resultados superiores a 99,7% para o coeficiente de determinação (R^2) para os modelos matemáticos de Page e Cavalcanti Mata nas temperaturas de 50 a 80°C. Em outros resíduos também foram encontrados valores de (R^2) superiores a 99,7% para os modelos matemáticos de Page e Midilli, autores como Leite et al. (2017).

Nas Figuras de 2.3 a 2.5 estão ilustradas as curvas obtidas pelo ajuste dos modelos de Page, Midilli e Cavalcanti Mata aos dados experimentais da cinética de secagem do resíduo das vagens de algaroba nas temperaturas de 50, 60, 70, 80 °C.

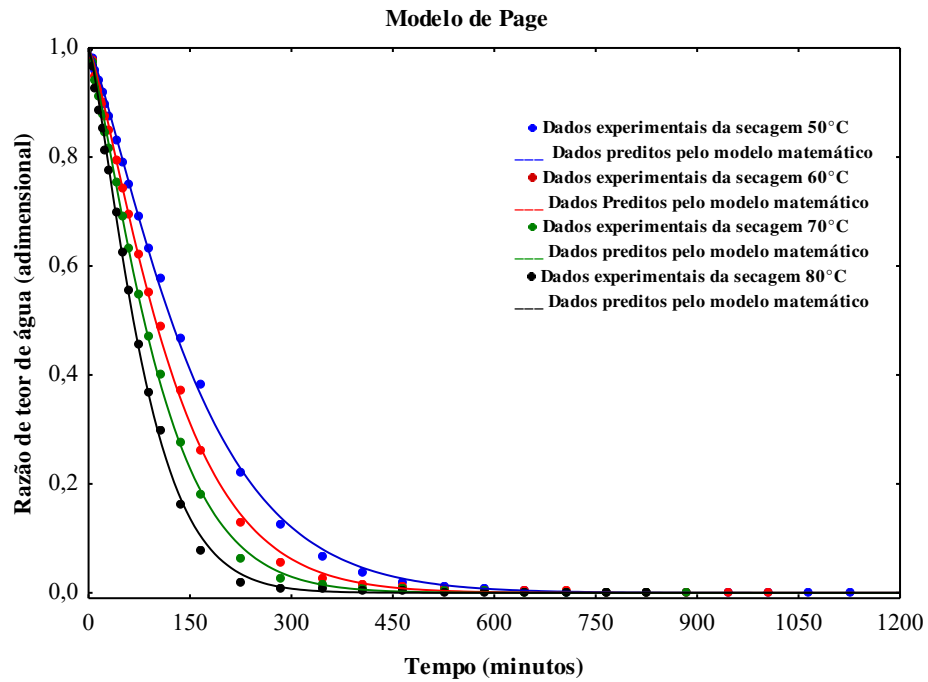


Figura 2.3: Curvas obtidas pelo ajuste do modelo de Page aos dados experimentais da secagem do resíduo da algaroba, nas temperaturas de 50°C, 60°C, 70°C e 80°C.

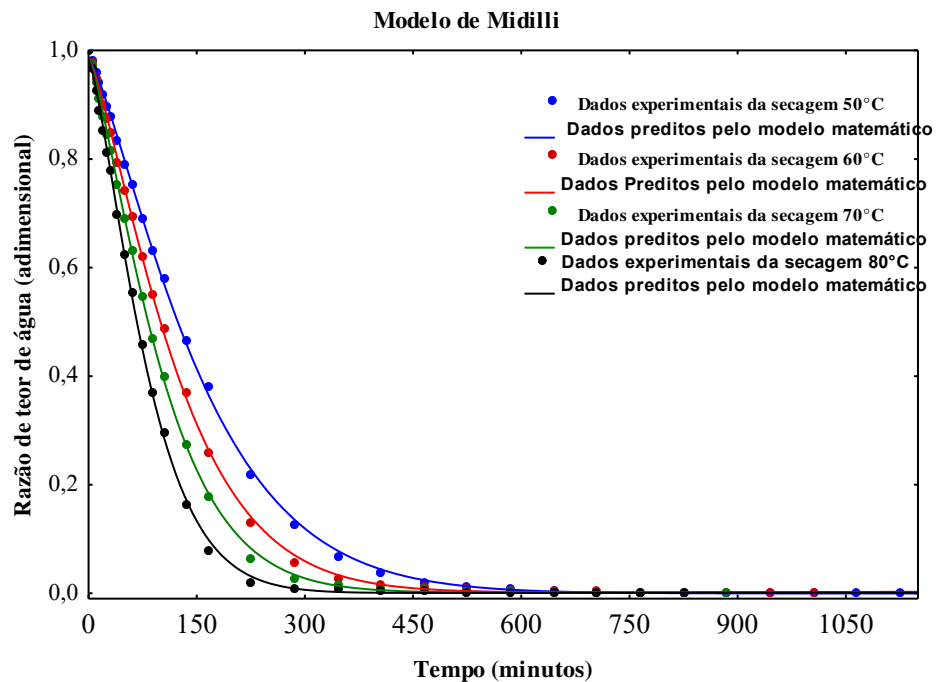


Figura 2.4: Curvas obtidas pelo ajuste do modelo de Midilli aos dados experimentais da secagem do resíduo da algaroba, nas temperaturas de 50°C, 60°C, 70°C e 80°C.

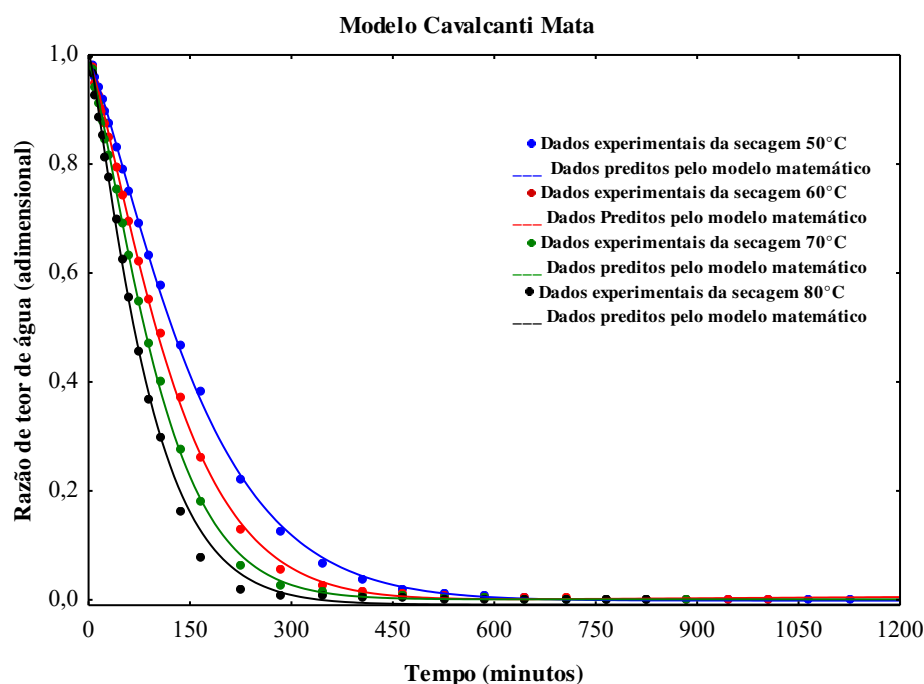


Figura 2.5: Curvas obtidas pelo ajuste do modelo de Cavalcanti Mata aos dados experimentais da secagem do resíduo da algaroba, nas temperaturas de 50°C, 60°C, 70°C e 80°C.

Verifica-se nas Figuras 2.3 a 2.5, que o alinhamento exponencial dos pontos em relação a curva mostrou que todos os modelos estudados atingiram alto grau de ajuste aos dados, pela correspondência entre os valores experimentais e estimados pelos modelos. Estas curvas apresentam a redução do teor de água durante a evolução do tempo de secagem (t) do produto, isto é, a curva obtida numa determinada condição da secagem pela pesagem do material durante o processo (PARK et al., 2014).

Analisando as curvas de secagem do resíduo das vargens de algaroba, nota-se que a perda do teor de água do produto ocorre com mais intensidade a medida que a temperatura é elevada, reduzindo assim o tempo de secagem, permitindo que o produto atinja o teor de água de equilíbrio mais rápido e tornando a curva de secagem mais acentuada. Este processo demonstra que o aumento da temperatura de atuação exerce efeito importante na cinética de secagem.

Como pode ser observado, no início de todos os processos de secagem realizados houve a elevação da temperatura do ar de secagem resultando na retirada da água mais rápida no início do processo, diminuindo exponencialmente à medida que aumentou o tempo de secagem. Após este período, o processo apresenta uma certa resistência ao se retirar água do produto, ocorrendo de forma mais lenta até atingir o equilíbrio entre o produto e o ar de secagem. De acordo com

Capítulo 2

Sousa (2017) nesse período a resistência externa ao transporte de água se torna menor que a resistência interna, podendo o transporte de água ocorrer por escoamento capilar, difusão de líquido ou/e difusão de vapor.

Ainda analisando os gráficos nas Figuras de 2.3 a 2.5, obtêm-se os tempos médios necessários para completar o processo de secagem que foram de 1125, 1005, 885 e 825 minutos, às temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C respectivamente. Como esperado, ao se relacionar a temperatura usada no processo de secagem do resíduo na vargens de algaroba, nota-se que a mesma é inversamente proporcional ao tempo gasto para que os mesmos alcançassem o teor de água de equilíbrio. De acordo com Santos et al. (2019a) esse comportamento acontece porque uma maior taxa de remoção de água do produto ocorre nas temperaturas mais elevadas, o que conseqüentemente diminui o tempo de secagem.

Resultados equivalentes foram obtidos em outros estudos de secagem, realizados com diferentes resíduos de produtos agrícolas: vargens de algaroba (Nascimento et al., 2015), cascas de pitaya (Santos et al., 2017), cascas do maracujá (Nascimento et al., 2018) e casca de abóbora moranga (Alves, 2019).

Observa-se, nas Figuras acima, que todas as condições estudadas apresentaram alta concordância entre os resultados estimados pelo modelo de Cavalcanti Mata e os resultados da razão do teor de água obtidos através dos dados experimentais, o que comprovou o ajuste satisfatório do referido modelo matemático para relatar a cinética de secagem do resíduo das vargens de algaroba.

Para a modelagem da secagem e determinação da difusividade efetiva (Def) foram utilizados os modelos de Page, Cavalcanti Mata e Fick com 6 termos da série, considerando a forma geométrica de placa plana. A partir dos modelos matemáticos, por meio de regressão não-linear, utilizando-se as equações da Tabela 2.1, determinou-se o coeficiente de difusão efetiva do resíduo da vagem de algaroba durante o processo de secagem.

Na Tabela 2.3 encontram-se os parâmetros referentes aos modelos matemáticos, ajustados à cinética de secagem do resíduo da vagem de algaroba nas temperaturas de 50 a 80°C, e constam também os valores estatísticos dos coeficientes de determinação (R^2), coeficiente de determinação ajustado (R^2_a) e Difusividade.

Tabela 2.3: Parâmetros dos modelos matemáticos de Page, Cavalcanti Mata e Fick, ajustados aos dados experimentais na secagem do resíduo da vagem de algaroba, nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 ° C.

Page						
T(°C)	Def (m²s⁻¹)	R² (%)	R²_a (%)			
50	1,29x10 ⁻¹⁰	99,74	99,73			
60	1,82x10 ⁻¹⁰	99,76	99,75			
70	2,11x10 ⁻¹⁰	99,56	99,53			
80	2,42x10 ⁻¹⁰	99,75	99,73			
Cavalcanti-Mata						
T(°C)	Def (m²s⁻¹)	R² (%)	R²_a (%)			
50	3,8x10 ⁻¹¹	99,21	99,17			
60	4x10 ⁻¹¹	99,78	99,77			
70	5,9x10 ⁻¹¹	99,39	99,35			
80	6,2x10 ⁻¹¹	99,57	99,54			
Fick						
1 Termo				2 Termos		
T(°C)	Def (m²s⁻¹)	R² (%)	R²_a (%)	Def (m²s⁻¹)	R² (%)	R²_a (%)
50	2,8x10 ⁻¹¹	95,88	95,66	2,8x10 ⁻¹¹	97,47	97,33
60	3,5x10 ⁻¹¹	96,04	95,83	3,5x10 ⁻¹¹	96,86	96,68
70	4,3x10 ⁻¹¹	96,2	96,04	4,3x10 ⁻¹¹	97,5	97,31
80	5,4x10 ⁻¹¹	96,21	96,01	5,9x10 ⁻¹¹	97,23	97,02
3 Termos				4 Termos		
T(°C)	Def (m²s⁻¹)	R² (%)	R²_a	Def (m²s⁻¹)	R² (%)	R²_a (%)
50	2,9 x10 ⁻¹¹	97,66	97,53	3,9x10 ⁻¹¹	96,66	96,48
60	3,2x10 ⁻¹¹	97,54	97,39	3,5x10 ⁻¹¹	97,37	97,22
70	4,5x10 ⁻¹¹	97,61	97,43	4,3x10 ⁻¹¹	97,68	97,51
80	5,4x10 ⁻¹¹	97,5	97,31	5,3x10 ⁻¹¹	97,54	97,35
5 Termos				6 Termos		
T(°C)	Def (m²s⁻¹)	R² (%)	R²_a	Def (m²s⁻¹)	R² (%)	R²_a (%)
50	2,9x10 ⁻¹¹	97,71	97,59	2,8x10 ⁻¹¹	97,7	97,57
60	3,5x10 ⁻¹¹	97,74	97,6	3,5x10 ⁻¹¹	97,74	97,61
70	4,2x10 ⁻¹¹	97,7	97,53	4,2x10 ⁻¹¹	97,71	97,54
80	5,3x10 ⁻¹¹	97,56	97,37	5,3x10 ⁻¹¹	97,56	97,37

Analisando os dados contidos na Tabela 2.3, nota-se que o coeficiente de difusividade efetiva (Def) para todos os modelos estudados na secagem do resíduo da vagem de algaroba aumentaram com a elevação da temperatura, o que evidencia uma menor resistência interna ao

Capítulo 2

transporte de água do interior para a superfície do resíduo com o aumento da temperatura. Dessa maneira, constata-se que quanto maior o valor da difusividade, maior será a rapidez de extração da água livre do interior para a superfície do resíduo da vargem. Segundo Gusmão et al. (2016), a difusividade é entendida como um fenômeno físico em que a água migra do centro para a superfície do material sendo este parâmetro bastante influenciado pela temperatura de secagem.

As equações propostas por Page e Cavalcanti Mata apresentaram valores superiores a 99% para os coeficientes de determinação, sendo possível verificar que os dados experimentais se ajustaram satisfatoriamente a estas duas equações. Para o modelo de Page, o coeficiente de difusividade efetiva obteve valores variando entre $1,29 \times 10^{-10}$ a $2,42 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Já no modelo Cavalcanti Mata os valores da difusividade efetiva ficaram entre $3,8 \times 10^{-11}$ a $6,2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Na Tabela 2.3, encontram-se também os valores da difusividade efetiva determinada pela equação de Fick com um a seis termos, no qual os valores da difusividade efetiva determinada pela referida equação obtido para o 6 termos, variaram entre $2,8 \times 10^{-11}$ a $5,3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Verifica-se que com o aumento de número de termos da série de um para seis, o coeficiente de determinação ajustado (R^2_a) passou de 95% (1 termo) para 97% (6 termos), deduzindo-se que ao se aumentar a representatividade da equação com o aumento dos termos da série tem-se um resultado mais realista do processo. Percebe-se que os coeficientes de determinação para Fick foram inferiores as demais equações estudadas, mas mesmo assim os valores da difusividade efetiva para os três modelos matemáticos apresentaram-se dentro da faixa estabelecida para a secagem de produtos agrícolas que podem oscilar entre 10^{-9} a $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, segundo Madamba (2003).

Gusmão et al. (2016) estudando a modelagem matemática e determinação da difusividade efetiva da algaroba durante a secagem por convecção, obteve valores de $0,96 \times 10^{-9}$ a $2,49 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para Page, $0,95 \times 10^{-9}$ a $1,81 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para Cavalcanti Mata e $0,92 \times 10^{-9}$ a $2,87 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para Fick durante a secagem nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C. Na secagem das cascas de goiaba, Moura (2016) obteve um comportamento linear crescente em que os valores do coeficiente de difusão efetivo, aumentaram em resposta a elevação da temperatura do ar de secagem, variando de $0,85 \times 10^{-9}$ a $2,92 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para a faixa de temperatura de 45 a 75 °C. Dessa forma, nota-se que quanto mais elevada a temperatura do ar de secagem, maior o valor da difusividade e conseqüentemente, maior a velocidade de remoção das moléculas de água do produto.

Na Figura 2.6 encontra-se o gráfico da linearização da equação de Arrhenius utilizada para determinar a energia de ativação.

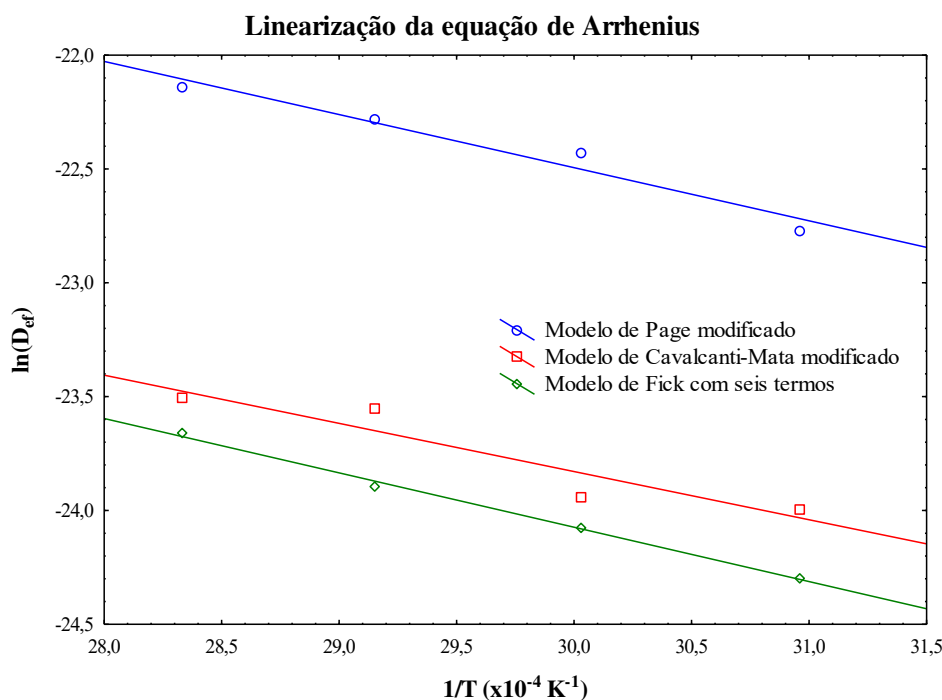


Figura 2.6: Representação de Arrhenius para a difusividade efetiva em função da temperatura de secagem estimada pelos modelos de Fick com 6 termos na série, Cavalcanti-Mata modificado e Page modificado.

A partir dos dados da linearização dos valores da difusão e da curva ajustada para equação de Arrhenius obteve-se a energia de ativação. Na Tabela 2.4 temos os valores da energia de ativação para a secagem do resíduo da vagem de algaroba para os modelos matemáticos de Page, Cavalcanti Mata e Fick.

A Energia de Ativação, é a medida da energia necessária para iniciar a difusão de água das regiões internas do alimento, indicando a sensibilidade do coeficiente de difusão efetivo à temperatura de secagem, sendo um apontador útil na avaliação do consumo total de energia no processo de secagem (OLANIPEKUN et al. 2015; DENG et al., 2017; SANTOS et al., 2014), observa-se que, quanto menor o seu valor, maior será a difusividade de água no produto (ALVES & RODOVALHO, 2016).

A energia de ativação encontrada para o resíduo da algaroba foi 17,96 kJ. mol⁻¹ para o modelo de Page, 17,48 kJ.mol⁻¹ para o modelo de Cavalcanti Mata e 20,53 kJ.mol⁻¹ para o modelo de Fick. Segundo Zogzas et al. (1996) para os produtos agrícolas a energia de ativação deve estar entre 12,7 a 110 KJ.mol⁻¹, estando a energia de ativação encontrada no presente trabalho dentro da faixa destes valores propostos por estes autores.

Tabela 2.4: Valores da energia de ativação para o resíduo da vagem de algaroba durante as cinéticas de secagem nas temperaturas de secagem de 50, 60 70 e 80°C, para os modelos matemáticos de Page, Cavalcanti Mata e Fick.

Modelos	Energia de ativação (kJ. mol⁻¹)
Page	17,96
Cavalcanti-Mata	17,48
Fick	20,53

O valor da energia de ativação encontrado no presente estudo foi ligeiramente inferior ao encontrado por Leite Filho et al., (2020) que, trabalhando com resíduos agroindustriais de abacaxi nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C e taxa de fluxo de ar de 1,5 m / s, encontraram valores da ordem de 25,00 kJ.mol⁻¹.

Na Tabela 2.5, encontram-se os valores das propriedades termodinâmicas: entalpia, entropia e a energia livre de Gibbs, analisados durante a secagem do resíduo de algaroba para os modelos matemáticos de Page, Cavalcanti Mata e Fick.

Tabela 2.5: Propriedades termodinâmicas obtidas pela cinética de secagem do resíduo da vagem de algaroba nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C: entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) para o modelo de Page, Cavalcanti Mata e Fick.

Page				
Temperatura		Entalpia	Entropia	Energia Livre Gibbs
(°C)	K	(ΔH)	(ΔS)	(ΔG)
		J mol⁻¹	J mol⁻¹ K⁻¹	J mol⁻¹
50	323	15271,61	-187,212	75768,839
60	333	15188,021	-187,466	77642,236
70	343	15104,881	-187,712	79518,129
80	353	15021,741	-187,950	81396,445

Cavalcanti-Mata				
Temperatura		Entalpia	Entropia	Energia Livre Gibbs
(°C)	K	(ΔH)	(ΔS)	(ΔG)
		J mol⁻¹	J mol⁻¹ K⁻¹	J mol⁻¹
50	323	14793,63	-180,65	73169,8
60	333	14710,49	-180,90	74977,55
70	343	14627,35	-181,15	76787,79
80	353	14544,21	-181,39	78600,46

Fick				
Temperatura		Entalpia	Entropia	Energia Livre Gibbs
(°C)	K	(ΔH)	(ΔS)	(ΔG)
		J mol⁻¹	J mol⁻¹ K⁻¹	J mol⁻¹
50	323	17844,18	-173,56	73930,03
60	333	17761,04	-173,81	75666,9
70	343	17677,9	-174,06	77406,27
80	353	17594,76	-174,29	79148,06

A entalpia (ΔH) reduziu com o aumento da temperatura de secagem, ou seja, valores menores de entalpia indicam menor energia necessária para remover a água ligada ao produto durante a secagem (CARVALHO et al., 2018). Como já havia de se esperar, temperaturas maiores de secagem obtiveram valores menores de entalpia, indicando que menor quantidade de energia é requerida para que a secagem ocorra em temperaturas mais elevadas.). Os menores valores de entalpia foram encontrados pelo modelo de Cavalcanti Mata.

A entropia (ΔS) variou de -173,56 a -187,95 J. mol⁻¹K⁻¹, e houve uma redução neste parâmetro termodinâmico à medida que a temperatura aumentou, relacionadas à redução do teor de água ao longo do processo de secagem, causando também dificuldade no movimento

das moléculas de água no produto (CAGNIN et al., 2017), fato confirmado na secagem do resíduo de algaroba. O fato dos valores de entropia serem negativos indica a presença de adsorção química e/ou modificação estrutural do produto e que os processos de secagem são entropicamente desfavoráveis (CORRÊA et al., 2011).

A energia livre de Gibbs busca medir a totalidade de energia associada a um sistema termodinâmico e o seu valor positivo é explicado por uma adição de energia que envolve o produto para a ocorrência da mudança de fase (líquido para vapor). No caso de secagem não existe reação química, o que torna essa operação não espontânea nessas condições (OLIVEIRA et al., 2015). Considerando a secagem do resíduo de algaroba, a energia livre de Gibbs (ΔG) aumentou com o aumento da temperatura de secagem, sendo seus valores positivos para toda faixa de temperatura estudada, caracterizando uma reação endergônica. O modelo matemático de Page obteve os maiores valores de energia livre de Gibbs.

Analisando as propriedades termodinâmicas na secagem de fatias de acuri nas temperaturas de 60, 70, 80 e 90°C, Santos et al. (2019b) obtiveram valores de entalpia (ΔH) positivos de 14.639,71 a 14.889,13 J.mol⁻¹, entropia compreendida entre -374,72 e -374,01 J.mol⁻¹.K⁻¹, sendo observada redução dessa propriedade à medida que a temperatura foi aumentada, e energia livre de Gibbs aumentou com incrementos de temperatura, com valores passando de 139.489,30 a 150.720,39 J.mol⁻¹, para a faixa de temperatura investigada, valores estes superiores aos obtidos na pesquisa para entropia e energia livre de Gibbs.

2.5 CONCLUSÕES

- ✓ O estudo sobre a secagem do resíduo da vagem de algaroba demonstrou que com o aumento da temperatura ocorreu a redução do tempo de secagem;
- ✓ Dentre os modelos estudados para a cinética de secagem, o modelo de Cavalcanti Mata apresentou os melhores parâmetros de ajustes na secagem do resíduo da vagem de algaroba;
- ✓ Nos modelos matemáticos de Page, Cavalcanti Mata e Fick, a difusividade efetiva do resíduo de algaroba aumentou com a elevação da temperatura;
- ✓ A entalpia e entropia decresceram com a elevação da temperatura do ar de secagem;
- ✓ A energia livre de Gibbs foi positiva para toda a faixa de temperatura tendo um comportamento diretamente proporcional ao aumento da temperatura, demonstrando assim, ser um processo não espontâneo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, J. J. L.; RODOVALHO, R. S. Cinética de secagem em camada de espuma da polpa de abacate CV ‘Quintal’ (Persea Americana Mill). **Revista Agrotecnologia**, v.7, n.1, p.86-98, 2016. <http://dx.doi.org/10.12971/2179-5959/agrotecnologia.v7n1p86-98>.

ANDRADE, L. A.; FABRICANTE, J. R.; OLIVEIRA, F. X. Impactos da invasão de *Prosopis juliflora* (SW.) DC. (Fabaceae) sobre o estrato arbustivo-arbóreo em áreas de Caatinga no Estado da Paraíba, Brasil. **Acta Scientiarum - Biological Sciences**, Maringá, PR, v. 32, n. 3, p. 249- 255. 2010.

ARAÚJO, W. D., GONELI, A. L. D., CORRÊA, P. C., HARTMANN FILHO, C. P., SIQUEIRA, E. A. MARTINS. 2017. Modelagem matemática da secagem dos frutos de amendoim em camada. **Revista Ciência Agronômica**. v. 48, n.03, 2017.

BOTELHO, F. M.; HAUTH M. R.; HOSCHER, R. H.; BOTELHO, S. C. C. Modelagem matemática da contração volumétrica de grãos de soja durante o processo de secagem. **Revista Engenharia na Agricultura**, Viçosa, MG, v.26, n.01, p.1-12, 2018.

BRITO, E.F. **Alcaloides piperidínicos de algaroba em dietas com diferentes concentrações de proteína para cordeiros**, 2018. Dissertação de mestrado (**Mestrado em Zootecnia**). Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2018.

BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. **Drying and storage of grains and oil seeds**. Westport: The Avi Publishing Company, 1992. 450p.

CAGNIN, C.; LIMA, M. S.; SILVA, R. M.; SILVA, M. A. P.; PLÁCIDO, G. R.; FREITAS, B. S. M.; OLIVEIRA, D. E. C. Garlic: Kinetic drying and thermodynamic properties. **Bioscience Journal**, v.33, p.905-913, 2017. <https://doi.org/10.14393/BJ-v33n4a2017-36886>

CARDOSO, I. R. M. Análise da cinética e modelagem matemática da secagem da polpa de buriti (*mauritia flexuosa* l). **ENGEVISTA**, V. 19, n.5, p. 1188-1197, 2017.

CARVALHO, J. M. G.; BUENO, S. G.S; OLIVEIRA, D.E.C.; RESENDE, O. Modelagem matemática e propriedades termodinâmicas da secagem do grão de girassol. **Global Science and Technology**. v. 11, n. 2, 2018.

CAVALCANTI MATA, M. E. R. M. **Efeitos da secagem em altas temperaturas por curtos períodos de tempo, em camada estacionária, sobre a armazenabilidade de sementes de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.), variedade “carioca”: Avaliação experimental, modelagem e simulação**. 1997. 229 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

CORRÊA, P. C.; BOTELHO, F. M.; OLIVEIRA, G. H.H.; GONELI, A. L.D.; RESENDE O.; CAMPOS, S. C. Mathematical modeling of the drying process of corn ears. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v. 33, n.1, p. 575-581, 2011. <https://doi.org/10.4025/actasciagron.v33i4.7079>.

CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; BOTELHO, F. M.; GONELI, A. L. D.; CARVALHO, F. M. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café

Capítulo 2

(*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. **Rev. Ceres**, Viçosa, MG, v. 57, n.5, p. 595-601, Set/Out., 2010.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. Oxford: Clarendon Press, Ed. 2ª. 1975, 414p.

DENG, L. Z., YANG, X. H., MUJUMDAR, A. S., ZHAO, J. H., WANG, D., ZHANG, Q., WANG, J., GAO, Z. J., & XIAO, H. W. Red pepper (*Capsicum annuum* L.) drying: Effects of different drying methods on drying kinetics, physicochemical properties, antioxidant capacity, and microstructure. **Drying Technology**, v.36, n.8, p.893-907, 2017. <http://dx.doi.org/10.1080/07373937.2017.1361439>.

FAGG, C; STEWARD, T. The value of Acacia and prosopis in arid and semi-arid environments. **Journal of Arid Environments**, Amsterdam, v. 27, n. 1, p.3-25, May 1994.

FRANCO, E. S.; NETO, J. D.; GUIMARÃES, J. P.; FARIAS, M. S. S.; LIRA, V. M. Influência das diferentes lâminas de irrigação no crescimento da algaroba. **Revista ACSA: agropecuária científica no semiárido**, V. 11, n. 2, p. 67-71, Abr-Jun, 2015.

GUSMÃO, R. P. **Desenvolvimento de biscoito enriquecido com farinha de algaroba: avaliação tecnológica, sensorial e armazenabilidade**. 233F. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2015.

GUSMÃO, R. P.; GUSMÃO, T. A. S.; CAVALCANTI-MATA, M. E. R. M.; DUARTE, M. E. M. Mathematical Modeling and Determination of Effective Diffusivity of Mesquite during Convective Drying. **American Journal of Plant Sciences**, 7, P. 814-823, 2016.

HORN, M. M.; MARTINS, V. C. A.; PLEPIS, A. M. de G. Determinação da energia de ativação em hidrogéis poliméricos a partir de dados termogravimétricos. **Polímeros**, v.20, p.201-204, 2010.

JIDEANI, V. A.; MPOTOKWANA, S. M. Modeling of water absorption of Botswana Bambara varieties using Peleg's equation. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 92, n.2, p. 182- 188, 2009.

LEITE FILHO, M. T.; MARTINS, J. H.; CAVALCANTI MATA, M. E. R.M.; SILVA, A. L. C.; ALMEIDA MARTINS, I. T. Drying kinetics of pineapple agro-industrial residues: a new approach/Cinética de secagem de resíduos agro-industriais de abacaxi: uma nova abordagem. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 6, n. 1, p.3928-3949 jan. 2020.

LEITE, D. D. F.; SANTOS, F. S.; SANTOS, D. C.; LISBÔA, J. F.; FERREIRA, J. P. L.; QUEIROZ, A. J. M. Modelagem matemática da cinética de secagem da casca do abacaxi. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**. v. 12, n. 4, 2017.

MADAMBA, P.S. Thin Layer Drying Models for Osmotically Pré-Dried Young Coconut. **Drying Technology**, 21, 1759-1780. 2003. <http://dx.doi.org/10.1081/DRT-120025507>

MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. Thin-layer drying characteristics of garlic slices. **Journal of Food Engineering**. v.29. n.1, p.75-97, 1996.

Capítulo 2

MARTINS, J. J. A.; MARQUES, J. I.; SANTOS, D. C.; ROCHA, A. P. T. Modelagem matemática da secagem de cascas de mulungu. **Biosci. J.**, v. 30, n. 6, p. 1652-1660, 2014.

MARTINS, E. A. S. **Dimensionamento e experimentação de um secador de leite fixo para a secagem de produtos agrícolas**, 2015. Dissertação de mestrado (**Mestrado em engenharia agrícola**). Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2015.

MENDONÇA, A. P.; SAMPAIO, P. T. B.; ALMEIDA, F. A. C.; FERREIRA, R. F.; NOVAIS, J. M. Determinação das curvas de secagem das sementes de andiroba em secador solar. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v. 19, n. 4, p. 382-387, 2015.

MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAR, Z. A. New model for single-layer drying. **Drying Technology**, v. 20, n. 7, p. 1503-1513, 2002 apud MENDONÇA, A. P.; SAMPAIO, P. T. B.; ALMEIDA, F. A. C.; FERREIRA, R. F.; NOVAIS, J. M. Determinação das curvas de secagem das sementes de andiroba em secador solar. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v. 19, n. 4, p. 382-387, 2015.

MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, London, v. 66, n. 4, p. 513-518, 2005.

MORAES S. O. **Secagem de Alimentos**. 2006. f. TCC (Graduação em Ciência dos Alimentos) - Escola superior de agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

MOURA, L. C. **Desenvolvimento de bebidas lácteas com polpa de goiaba e farinha da casca de jabuticaba e cinética da secagem e composição físico-química dos resíduos**, 2016. Dissertação de mestrado (**Mestrado em Zootecnia**). Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Rio Verde, 2016.

MUNIZ, M. B.; SILVA, F. L. H. da; GOMES, J. P.; SILVA, C. G. da; ALVES, M. F.; QUEIROZ, V. de S.; LIMA, F. C. dos S. **Elaboração, caracterização físico-química e sensorial de bolo formulado com farinha das VAGENS de algaroba**. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. 2014, Florianópolis – SC. Anais. XX COBEQ, 2014.

NASCIMENTO, A. P. S.; ANDRÉ, A. M. M. C.N.; ALMEIDA, R. L. J.; SANTOS, N. C.; ALMEIDA, R. D. **Estudo da modelagem matemática da cinética de secagem da casca do maracujá (*Passiflora edulis*)**. In: Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia. 2018, Maceió. Anais. Maceió: CONTECC, 2018.

NASCIMENTO, A. P. S.; LIMA, A. K. S.; CAVALCANTI, C. F.; GUSMÃO, R. P. Cinética de secagem de VAGENS de algaroba (*Prosopis juliflora* SW). **Revista Verde (Pombal - PB - Brasil)**, v. 10, n. 5 (ESPECIAL), p. 115 - 119, 2015.

OLANIPEKUN, B. F., TUNDE-AKINTUNDE, T. Y., OYELADE, O. J., ADEBISI, M. G., & ADENAYA, T. A. Mathematical modeling of thin-layer pineapple drying. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 39, n.6, p. 1431-1441, 2015. <http://dx.doi.org/10.1111/jfpp.12362>.

OLIVEIRA JÚNIOR, J. C. **Enriquecimento proteico da palma forrageira e da algaroba por fermentação semissólida**. Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande. Cuité – PB, 2017.

OLIVEIRA, G. H. H.; ARAGÃO, D. M. S.; OLIVEIRA, A. P. L. R.; SILVA, M. G.; GUSMÃO, A. C. A. Modelagem e propriedades termodinâmicas na secagem de morangos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.18, p.314-321, 2015. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.5315>.

PARK, K. J. B.; PARK, K. J.; ALONSO, L. F. T.; CORNEJO, F. E. P.; FABBRO, I. M. D. Secagem: fundamentos e equações. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 16, n. 1, p. 93-127, 2014.

RIBASKI, J. et al. **Algaroba (Prosopis juliflora): Árvore de Uso Múltiplo para a Região Semiárida Brasileira**. Colombo: Embrapa, 2009. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/661908/1/CT240Prosopis.pdf>>. Acesso em: 05 março. 2020.

SANTOS, D. C., QUEIROZ, A. J. M., FIGUEIRÊDO, R. M. F., & OLIVEIRA, E. N. A. Difusividade efetiva e energia de ativação em farinhas de grãos residuais de urucum. **Comunicata Scientiae**, v.5, n.1, p. 75-82, 2014.

SANTOS, N. C.; SILVA, W. P.; BARROS, S. L.; ARAÚJO, A. J. DE B.; GOMES, J. P.; ALMEIDA, R. L. J.; NASCIMENTO, A. P. S.; ALMEIDA, R. D.; SILVA, C. M. D. P. S.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIREDO, R. M. F. Study on drying of black rice (*Oryza sativa*L.) Grains:Physical-Chemical and Bioactive Quality. **Journal of Agricultural Science**, v.11, No.9. 2019a.

SANTOS, D.C.; LEITE, D. D.F.; LISBOA, J. F.; FERREIRA, J. P. L.; SANTOS, F. S.; LIMA, T. L. B.; COSTA, T. N. Modelagem e propriedades termodinâmicas da secagem de fatias de acuri. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.22, p.1-12, 2019b. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.03118>.

SANTOS, F. S.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M.; SANTOS, D. C. Cinética de secagem e caracterização física e química de cascas de pitaya com polpa branca. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 21, n. 12, 2017. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v21n12p872-877>

SANTOS, J. P. S. **Utilização e potencialidades socioeconômicas da algaroba (prosopis juliflora (sw) d.c.) nas áreas rurais do semiárido do rio grande do norte**, 2015. Dissertação de mestrado (Mestrado em Ciências Naturais (PPGCN)). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, MOSSORÓ, 2015.

SCHEMMINGER, Jörg; MBUGE, Duncan; HOFACKER, Werner. Ambient air cereal grain drying – Simulation of the thermodynamic and microbial behavior. **Thermal Science And Engineering Progress**, v. 13, p.1-8, out. 2019.

SILVA, C. G. **Otimização do processo de produção da aguardente de algaroba e aproveitamento dos resíduos sólidos em produtos alimentares**. 2009. 232p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

Capítulo 2

SILVA, E. S.; OLIVEIRA, J.; MACHADO, A. V.; COSTA, R. O. Secagem de Grãos e Frutas: Revisão Bibliográfica. **Revista Brasileira de Agrotecnologia**, v.5, n.1, p. 19-23, Garanhuns, 2015.

SILVA, L. D.; ANDRADE, G.M.; NERE, H. A. C.; PEREIRA, O.S.; PEREIRA, C. S. S. **Modelagem matemática do processo de secagem de resíduos agroindustriais**. In: Congresso Brasileiro em Engenharia Química em Iniciação Científica. 2019, Uberlândia. Anais. COBEQ IC, 2019.

SILVA, S. A. et al. Estudo termogravimétrico e calorimétrico da algaroba. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 4, p. 460-464, 2001.

SOUSA, R. V. **Secagem em camada fina e espessa de grãos de arroz vermelho em casca: avaliação experimental, modelagem e simulação**. 2017. 207p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017.

VILELA, C. A. A.; ARTUR, P. O. Secagem do açafrão (*Curcuma longa* L.) em diferentes cortes geométricos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.28, p. 387-394, 2008.

ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B.; ARINOS-KOURIS, M D. 1996. Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. **Drying Technology**, 14(10): 2225-2253.

CAPÍTULO 3

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO A
PARTIR DO CALDO EXTRAÍDO DO RESÍDUO SECO DAS VAGENS DA
ALGAROBA (*Prosopis juliflora* (Sw.) DC.)**

3.1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia levanta questões sobre as vantagens do uso de combustíveis fósseis, como a futura escassez desta matéria-prima e os impactos negativos causados ao meio ambiente, bem como numerosas questões políticas (PAULA et al., 2019). Por isso, a demanda por energia alternativa está crescendo continuamente, conseqüentemente, há um interesse vitalício em melhorar as vias de produção de etanol (SHARMA; LARROCHE; DUSSAP, 2020).

O maior desafio em usar as matérias-primas de primeira geração para a produção de etanol é a limitação dos recursos, além de enfrentar a forte concorrência da cadeia alimentar (SATARI; JAISWAL, 2021). Nesse cenário, os materiais lignocelulósicos surgem como uma alternativa viável por serem renováveis, abundantes e não alimentares (CANDIDO; MORI; GONÇALVES, 2019).

A biomassa lignocelulósica é composta por celulose (40-50%), hemicelulose (25-30%), lignina (15-20%), algumas quantidades de pectina, compostos de nitrogênio e vários compostos inorgânicos (ANU et al., 2020). Requerendo um pré-tratamento químico e / ou mecânico para quebrar a biomassa lignocelulósica para que se torne acessível à hidrólise enzimática para conversão em hexoses fermentescíveis e açúcares pentoses (CLAES et al. 2020), para isso várias tecnologias de processamento de biomassa são implementadas, entre elas, a hidrólise e fermentação separadas (SHF), a sacarificação e fermentação simultâneas (SSF) e bioprocessamento consolidado (CBP) (RAJAK; BANERJEE, 2020).

A ampla distribuição da algaroba nas regiões tropicais e subtropicais do mundo, juntamente com seu ciclo de frutificação (duas vezes por ano e produzindo de 10 a 50kg de vagens/ano) é possível proporcionar renda para os mais pobres (SAWAL; RATAN; YADAV, 2004). As vagens da algaroba apresentam valores de celulose, hemicelulose e lignina iguais a 21,5, 11,5 e 6,16 (g/100g), respectivamente (CHATURVEDI; SAHOO, 2013). Essa biomassa lignocelulósica pode ser transformada em hexoses fermentescíveis e açúcares pentoses para a produção de bioetanol combustível de segunda geração.

Nesse contexto, a presente pesquisa estudou a viabilidade do uso do bagaço das vagens de algaroba na obtenção de bioetanol de segunda geração. Por possuir grandes quantidades de biomassa lignocelulósica, foi possível realizar a quebra dessas cadeias complexas em hexoses e pentoses fermentescíveis para a obtenção desse bioetanol.

3.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O termo biocombustível refere-se a combustíveis líquidos ou gasosos utilizados no setor de transporte e produzidos de biomassa. Dentre os principais combustíveis produzidos a partir destes recursos naturais, pode-se destacar o bioetanol (FERREIRA, 2015). O bioetanol é um composto orgânico oxigenado, produzido por fermentação, através da conversão dos açúcares contidos no mosto por ação das leveduras liberando gás carbônico e energia.

3.2.1 Matérias-primas para produção de etanol

A produção de bioetanol pelo processo fermentativo é realizada através do desdobramento de substrato rico em açúcares que são convertidos por ação de leveduras. Os substratos podem ser constituídos por qualquer produto que contenha carboidratos como fonte de carbono, por exemplo, a sacarose, glicose, celulose, amido, dentre outros, utilizados como matériaprima (SANTOS, 2013).

A produção de etanol é realizada em três fases, preparo do substrato (mosto), fermentação e destilação. O mosto ou meio de fermentação deve propiciar o desenvolvimento microbiano, favorecendo a produção de etanol (ROVIERO, 2017). No Brasil a cana-de-açúcar é a matéria-prima mais utilizada para produção de etanol. A literatura destaca ainda a utilização do milho nos Estados Unidos, beterraba e trigo na Europa, mandioca na Tailândia além de aparecerem em menor frequência o arroz, centeio, cevada, milheto, batata, batata doce, além do sorgo sacarino (MASSON et al, 2015).

3.2.2 Biomassa lignocelulósica

Os materiais lignocelulósicos são formados por estruturas duras e fibrosas, compostas majoritariamente pelos polissacarídeos celulose e hemicelulose (cerca de 70% da massa seca). Outra macromolécula constituída de álcoois aromáticos, a lignina, liga-se a esse polímero por ligações covalentes e de hidrogênio (Figura 3.1) (LEE, 1997).

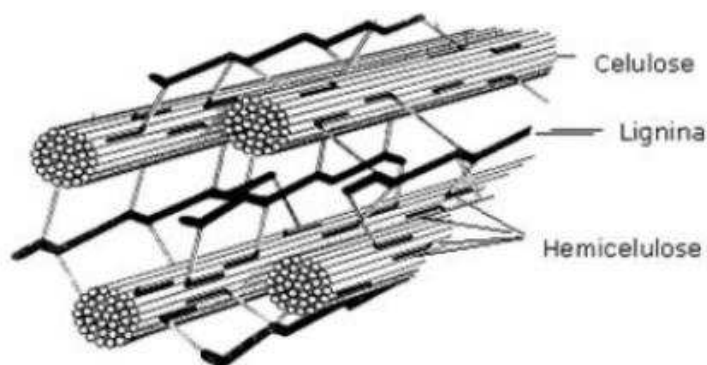


Figura 3.1: Esquema simplificado das fibras de materiais lignocelulósicos (LEE, 1997)

Dentre as biomassas disponíveis, a biomassa residual apresenta diversas vantagens, como: não competição com a produção de alimentos, o aumento da produtividade por área plantada e além disso, custo reduzido de obtenção, já que é proveniente de processo pré-existente (GAUDERETO, et al, 2017).

3.2.3 Bagaço da vagem de *Prosopis Juliflora*

O bagaço da vagem de *Prosopis Juliflora*, é o resíduo da vagem, que é separado do caldo na operação de moagem e/ou prensagem das vagens *in natura* comumente utilizado para a alimentação animal, porém com o surgimento de novas tecnologias e a preocupação mundial com o uso de combustíveis fósseis, despertou-se o interesse em estudar esse resíduo para obtenção de bioetanol de segunda geração. A vagem de algaroba é rica em material lignocelulósico podendo chegar a mais de 30% do seu peso bruto *in natura* (BRAGA et al, 2009)

3.2.4 Estrutura da parede celular vegetal

A estrutura da parede celular vegetal é composta predominantemente por celulose com espessura da ordem de 5µm. As células são separadas pela lamela média, que é uma camada fina (máximo 1µm de espessura), composta por elevada concentração de lignina (MOITINHO et al, 2017).

A celulose e a hemicelulose predominam na região da parede celular enquanto a lignina se distribui por toda a estrutura, apresentando máxima concentração na lamela média. A distribuição da celulose, hemicelulose e lignina variam consideravelmente entre essas camadas (FENGEL e WEGENER, 1989).

3.2.4.1 Celulose

A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n é um polímero de cadeia longa composto de um só monômero (glicose), classificado como polissacarídeo. É um dos principais constituintes das paredes celulares das plantas, em combinação com a lignina, com hemicelulose e pectina, a celulose é principal componente da biomassa, é o polímero mais abundante da Terra. Para a disponibilização das moléculas de glicose contidas na celulose (Figura 3.2), são utilizadas diversas tecnologias, sendo a hidrólise ácida e enzimática as mais estudadas, as quais apresentam vantagens e desvantagens (GRASEL et al, 2017).

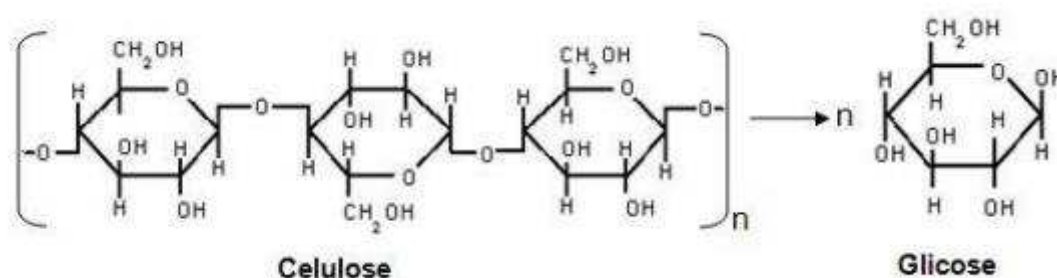


Figura 3.2: Quebra das ligações β -1,4 glicosídicas da celulose e obtenção da glicose (GRASEL et al, 2017).

3.2.4.2 Hemicelulose

A hemicelulose está intimamente associada à celulose e é composta por diferentes unidades de açúcares formando cadeias ramificadas (FENGEL e WEGENER, 1989) (Figura 3.3).

Entre seis e oito moléculas de celulose ocorre o alinhamento paralelo formando uma fibra, em que são liberadas moléculas de água, constituindo uma microfibrila longa e resistente. Sobre a superfície destas, aderem-se as hemiceluloses que são polímeros heterogêneos classificados de acordo com os monossacarídeos existentes, que cobrem a celulose desenvolvendo o chamado domínio celulose-hemicelulose que constitui a parede celular. (ROVIERO, 2017).

A hemicelulose é constituída por aproximadamente 92,5% de xilose, 3,7% de arabinose e 4,96% de glucurânio, além de outros componentes, variando de acordo com a matéria-prima.

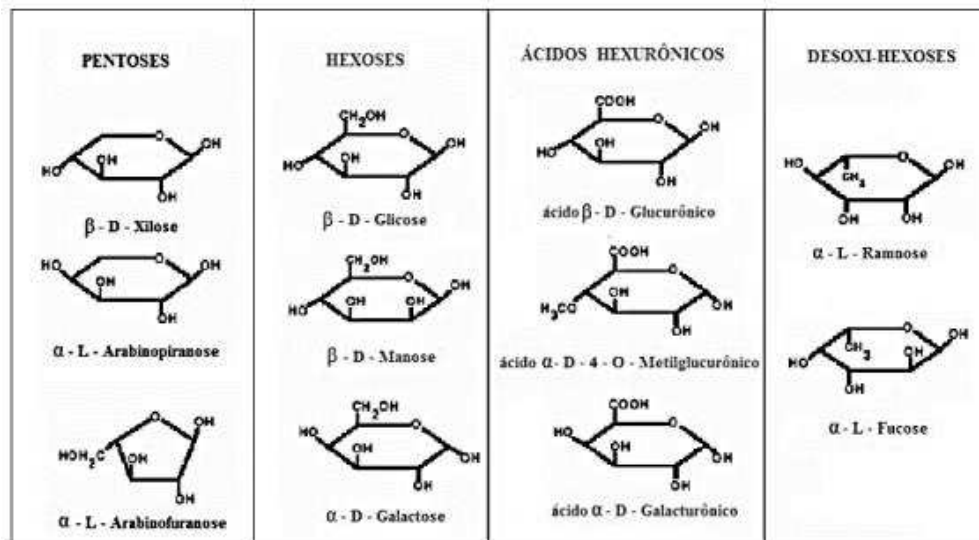


Figura 3.3: Estruturas dos monossacarídeos que formam as hemiceluloses (FENGEL e WEGENER, 1989).

3.2.4.3 Lignina

A lignina é uma substância que se incorpora no crescimento do vegetal, sendo sua composição baseada em unidades fenil-propano formando uma macromolécula tridimensional e amorfa. A lignina é uma macromolécula fenólica, formada pela polimerização de três diferentes monômeros: álcool cumárico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (TEIXEIRA et al, 2017).

Segundo Kirk e Farrell, (1987) a lignina é muito estruturada Figura (3.4), dificultando a liberação dos carboidratos para a produção do bioetanol.

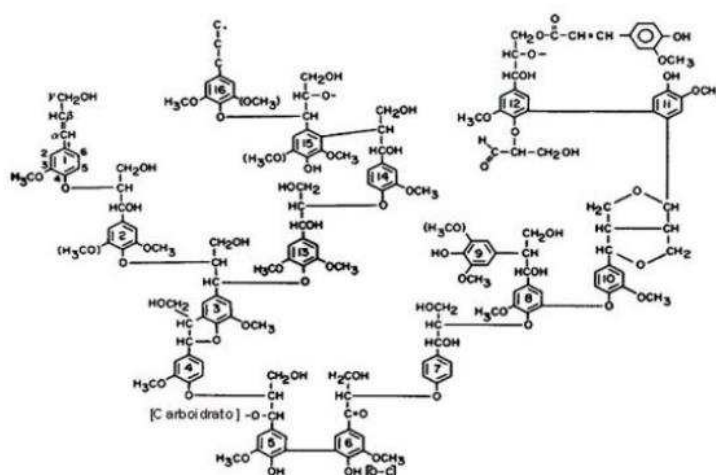


Figura 3.4: Estrutura esquemática da lignina (KIRK e FARRELL, 1987).

3.2.5 Pré-tratamentos

Em virtude da organização e da complexibilidade das ligações e dos arranjos dos materiais lignocelulósicos, faz-se necessário estudos e aplicação de técnicas para se melhorar a eficiência do processo de hidrólise. Portanto é necessário a realização de pré-tratamento para facilitar a disponibilização dos açúcares da matéria-prima para a produção de etanol.

Considera-se um pré-tratamento adequado quando é possível evitar a necessidade de reduzir o tamanho das partículas, preservando as pentoses provindas da hemicelulose, com liberação de produtos de degradação reduzida, como ácidos e compostos fenólicos, a fim de evitar a inibição do crescimento dos microrganismos fermentativos e sendo este processo realizado da forma mais econômica possível (MEIGHAN, 2016).

Os pré-tratamentos podem ser de natureza física (moagem, exposição a altas temperatura) ou químicos (ácidos, bases, peróxidos), além da combinação de dois ou mais processos.

3.2.6 Hidrólise ácida

Na hidrólise com ácido o material é misturado a uma solução de ácido e submetido a temperaturas de 120° até 200°C por um tempo de 10 a 30 minutos, a conversão da hemicelulose é eficiente (cerca de 90%) e conduz a uma alta recuperação dos carboidratos monoméricos, além disso, é obtido um licor, o qual é rico em carboidratos, provindos da quebra da hemicelulose, sendo os principais, a xilose, a arabinose e a glicose. (ASSUMPCÃO, 2016).

Embora as composições dos açúcares resultantes dependam do método de pré-tratamento/hidrólise e das circunstâncias empregadas, os constituintes principais dos hidrolisados são a glicose e xilose liberados da celulose e hemicelulose, respectivamente (CORRÊA, 2016).

Processos de hidrólise com ácido (H_2SO_4) são promissoras tecnologias para produção de etanol. Uma das grandes vantagens deste processo é o baixo custo do ácido em relação a seus concorrentes além da fácil recuperação do mesmo (CORRÊA, 2016).

3.2.7 Fermentação alcoólica

Fermentação é o processo de oxidação-redução intramolecular, anaeróbico e exotérmico, pelo qual, micro-organismos catalisam a conversão de uma substância em

Capítulo 3

determinado produto; portanto, a fermentação alcoólica pode ser considerada a oxidação anaeróbica da glicose por ação de leveduras com a produção final de álcool etílico, anidrido carbônico e outros produtos secundários.

O processo fermentativo que ocorre para produção de etanol pode ser realizado por bactérias ou leveduras que metabolizam e convertem açúcares como glicose, frutose, manose, xilose e arabinose em álcool (ROSSI et al., 2014). Os microrganismos mais usados na obtenção de etanol são as leveduras, e dentre estas a mais utilizada é a *Saccharomyces cerevisiae*.

3.3 METODOLOGIA

3.3.1 Local do experimento

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Engenharia Bioquímica e Laboratório de Medidas Físicas pertencentes ao complexo de laboratórios do curso de Graduação em Engenharia de Alimentos (LEA) do Centro de Tecnologia e Recursos Naturais – CTRN, Campus Campina Grande, Campina Grande - PB. Na Figura 3.5 encontra-se as etapas da produção do bioetanol de segunda geração obtido a partir do bagaço seco das vagens de algaroba.

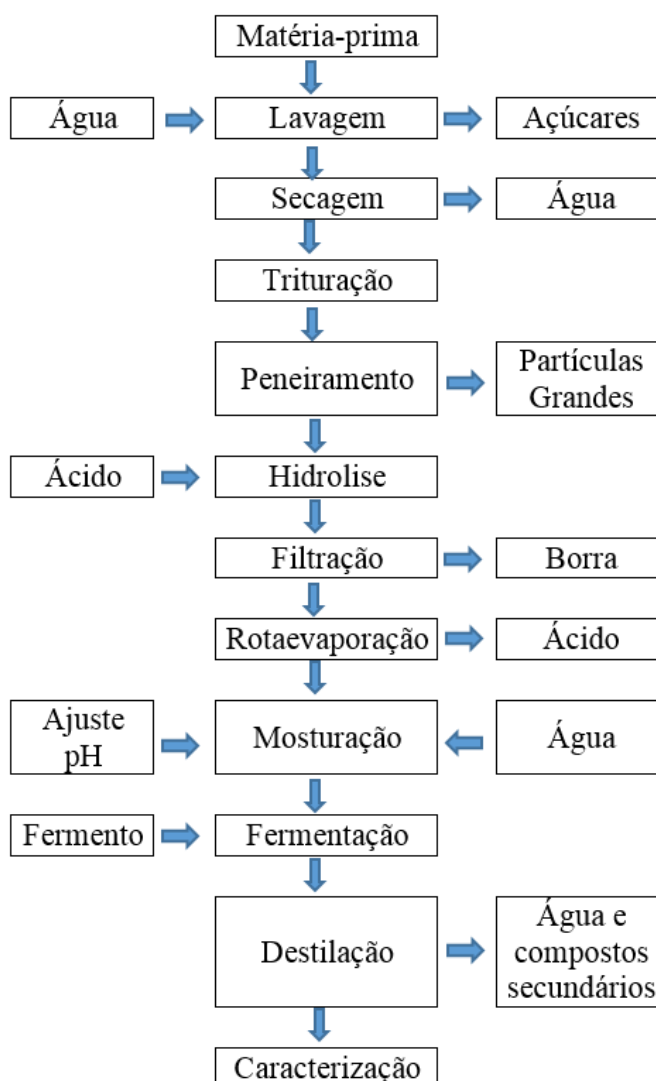


Figura 3.5: Etapas da produção do bioetanol de segunda geração obtido a partir do bagaço seco das vagens de algaroba.

3.3.2 Caracterização e hidrólise ácida do bagaço da vagem de algaroba

3.3.2.1 *Matéria-prima*

A matéria prima utilizada foi o resíduo obtido da prensagem da vagem da algaroba, seco em estufa com circulação de ar.



Figura 3.6: Resíduos seco obtido da prensagem.

3.3.2.2 *Lavagem, secagem e trituração*

O material fibroso foi lavado em água corrente a fim de retirar os açúcares residuais até atingir °Brix próximo de zero, em seguida o bagaço foi seco em estufa com circulação de ar forçado nas temperatura de (50, 60, 70 e 80°C), até massa constante e velocidade do ar de 1,5 ms⁻¹, onde foi monitorado o consumo energético da mesma. Após a secagem o material foi triturado em moinho de disco e armazenado a vácuo em sacos de polietileno.



Figura 3.7: Resíduo triturado.

3.3.2.3 Caracterização do resíduo seco

3.3.2.3.1 Teor de celulose

Em um béquer, pesou-se 1,0g da amostra e foi adicionado 15 mL de solução de hidróxido de potássio a 24%. A mistura era mantida sob agitação durante 15 horas e em seguida filtrada em funil de vidro com papel de filtro previamente tarado e o precipitado lavado com água destilada até a neutralidade, realizou-se a lavagem com ácido acético a 1,0% e, por fim, com etanol a 99%. Em seguida o papel de filtro contendo o material foi seco em estufa a 105°C ± 5°C por 30 minutos e resfriado em dessecador. A porcentagem de celulose foi calculada pela Equação 3.1.

$$\text{Celulose (\%)} = \frac{M_c}{M_f} \times 100 \quad (3.1)$$

Em que: M_c - Massa de celulose (g); M_f - Massa de fibra (g)

3.3.2.3.2 Teor de Lignina

O teor de lignina foi determinado seguindo a norma TAPPI T222-om-98. A porcentagem de lignina insolúvel na amostra foi calculada pela Equação 3.2:

$$\text{Lignina (\%)} = \frac{Ml}{Ma} \times 100 \quad (3.2)$$

Em que: Ml - Massa de Lignina (g); Ma - Massa da amostra (g)

3.3.2.3.3 Teor de Hemicelulose

Para determinar o teor de hemicelulose, foi colocado no Erlenmeyer de 250mL, 3,0g \pm 0,1mg da amostra moída e seca em estufa, adicionou-se 120 mL de água destilada, 1 mL de ácido acético glacial e 2,5g de clorito de sódio. Essa mistura permaneceu em banho termostático a 70°C \pm 2°C, sob agitação constante, com adição de 1,0 mL ácido acético e 2,5g de clorito de sódio após 60 e 120 min. Ao término desta etapa, a amostra foi resfriada em um banho de água à 10 °C e filtrada em funil de vidro sinterizado previamente tarado. O resíduo sólido (hemicelulose) foi lavado com água destilada até o filtrado tornar-se incolor e novamente lavado por três vezes com etanol. Em seguida levado a estufa a 105°C \pm 5°C e resfriado em dessecador. O percentual de hemicelulose foi calculado pela Equação 3.3.

$$\text{Hemicelulose (\%)} = \frac{MH}{Ma} \times 100 \quad (3.3)$$

Em que: MH - Massa de Hemicelulose (g); Ma - Massa da amostra (g)

3.3.3 Processo fermentativo

No processo fermentativo para o resíduo seco com melhor rendimento e menor consumo energético foi feita ampliação de escala utilizando 5 kg do mesmo, objetivando otimizar as condições de operação do processo fermentativo. Um planejamento fatorial completo 3² totalizando nove experimentos foi realizado para avaliar a influência das variáveis independentes: concentrações de ácido sulfúrico (1; 3 e 5 MolL⁻¹), e temperaturas (120; 140 e 160 °C), sobre as variáveis dependentes: produtividade (gL⁻¹ h⁻¹); percentual de rendimento teórico (Yp/s); produção de etanol (°GL) e, percentual de conversão para o processo de produção do fermentado.

Para cada variável independente foram definidos os dois níveis codificados alto (+1) e baixo (-1) e o ponto central (0), conforme a Tabela 3.1. Na Tabela 3.2 encontra-se a matriz de planejamento fatorial completo 3².

Tabela 3.1: Níveis reais e codificados para as variáveis independentes do planejamento fatorial completo 3² incluindo os pontos centrais.

Variável	Nível baixo (-1)	Ponto Central (0)	Nível alto (+1)
Temperatura	120	140	160
Concentração Ácido (Mol.L ⁻¹)	1	3	5

Tabela 3.2: Matriz de planejamento fatorial completo 3².

Ensaio	Temperatura	Concentração do Ácido (Mol.L ⁻¹)
1	(-1) 120	(-1) 1
2	(-1) 120	(0) 3
3	(-1) 120	(+1) 5
4	(0) 140	(-1) 1
5	(0) 140	(0) 3
6	(0) 140	(+1) 5
7	(+1) 160	(-1) 1
8	(+1) 160	(0) 3
9	(+1) 160	(+1) 5

Após execução da matriz de planejamento as variáveis foram avaliadas mediante análise estatística, utilizando o software Statística®8.0.

3.3.3.1 Hidrólise e Recuperação do Ácido Sulfúrico (H₂SO₄)

Para a hidrólise foi adicionada 10g de matéria seca em um balão volumétrico de 100 mL, o qual foi aferido com a solução de ácido sulfúrico nas concentrações conforme o planejamento experimental e transferido para erlenmayer de 250 mL. Os erlenmyer foram tampados com rolha de borracha e levados a autoclave.

Após o processo de hidrólise realizou-se a filtração do material hidrolisado a fim de remover a borra, em seguida recuperou-se o ácido por destilação em retroevaporador a 60°C e

Capítulo 3

30 RPM, o ácido destilado foi colhido em um balão de vidro com capacidade para 500 mL, e posteriormente armazenado em um frasco de vidro ambar com capacidade para 1 litro. O material hidrolisado foi transferido para um balão volumétrico de 100 mL, logo após foi aferido o °Brix e ajustado o pH para 4,3.

3.3.3.2 Adição de inóculo

No material contendo o material hidrolisado foi colocado a levedura *Saccharomyces cerevisiae* (LNF CA-11) na proporção de 20 g L⁻¹ para a produção do fermentado.

3.3.3 Monitoramento dos parâmetros do processo fermentativo

3.3.3.1 pH

Para a determinação do pH foi utilizado 10 mL da amostra, em triplicata, transferida para becker de 50 mL, à temperatura de 26 °C, realizando a leitura pelo método potenciométrico, com o pHmetro digital da marca Tecnal, modelo TEC-2, calibrado inicialmente com as soluções tampões de pH 7,0 e pH 4,0 (BRASIL, 2008).

3.3.3.2 Teor Alcoólico (°GL)

Para a determinação da concentração de etanol, foi utilizado o ebuliômetro, e os resultados foram aferidos com a régua de conversão que acompanha o equipamento (IAL, 2008).

3.3.3.3 Sólidos solúveis totais (°Brix)

A determinação de sólidos solúveis totais foi realizada por densimetria, utilizando-se um sacarímetro de brix, imergindo o mesmo em uma proveta graduada, contendo 250 mL de caldo mosto e corrigindo-se a leitura obtida para a 25 °C, conforme a metodologia descrita por Brasil (2008).

3.3.4 Cálculo de produtividade, rendimento teórico e percentual conversão.

3.3.4.1 Produtividade ($g L^{-1} h^{-1}$)

Para determinar a quantidade de álcool produzido em um determinado tempo, em hora, foi utilizada a Equação (3.4).

$$Produtividade (g L^{-1} h^{-1}) = \frac{P(gL^{-1})}{T(h)} \quad (3.4)$$

Em que: P - Concentração de etanol ($g L^{-1}$); T - Tempo de fermentação (h)

3.3.4.2 Rendimento do produto ($Y_{p/s}$)

Para determinação da conversão do substrato (açúcar) em produto (etanol), foi utilizada a Equação (3.5).

$$Y_{p/s} = \frac{P - P_0}{S_0 - S} \quad (3.5)$$

Em que: S - Concentração final de substrato ($g L^{-1}$); S_0 - Concentração inicial de substrato ($g L^{-1}$); P - Concentração final de produto ($g L^{-1}$); P_0 - Concentração inicial de produto ($g L^{-1}$)

3.3.4.3 Percentual de conversão (%)

O percentual de conversão no fermentado, para produção do etanol antes da destilação, foi calculado pela Equação (3.7)

$$Conversão (\%) = \frac{P}{S_0 * 0,511} * 100 \quad (3.6)$$

Em que: P - Concentração de etanol experimental; S_0 - Concentração inicial de substrato (°Brix); 0,511 - Fator de conversão de açúcar em álcool

3.3.5 Produção do bioetanol de segunda geração

Para a produção do bioetanol de segunda geração, o experimento que resultou na melhor produção de álcool ($Y_{p/s}$) foi replicado em dorna de aço inoxidável com capacidade para 10 litros de mosto. Após o término da fermentação, o fermentado (vinho) foi centrifugado para separação da biomassa e destilado em microdestilador de álcool.

3.3.6 Caracterização do Bioetanol

O bioetanol foi caracterizado de acordo com a resolução ANP nº 19, de 15.4.2015 DOU 16.4.2015 republicada no DOU 17.4.2015, e novamente republicada no DOU 20.4.2015. (ANP, 2015).

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Caracterização do resíduo seco da vagem da algaroba

Na Tabela 3.3 encontra-se os resultados da caracterização do resíduo seco da vagem da algaroba.

Tabela 3.3: Resultados da caracterização do resíduo seco da vagem da algaroba

Parâmetro	Temperatura (°C)			
	50	60	70	80
Teor de água	8,2	8,0	7,2	5,3
Tempo de secagem (h)	20	18	16	14
Consumo (Wh)	750	720	707	1488
Celulose (%)	17,2	15,9	14,9	14,1
Lignina (%)	14,4	13,3	12,5	11,8
Hemicelulose	33,4	30,9	28,9	27,4

Os valores de celulose, lignina e hemicelulose encontrados no bagaço da vagem da algaroba após o processo de secagem podem ser visualizados na Tabela 3.3, a quantidade variou de acordo com a temperatura utilizada no processo de secagem do bagaço da vagem da algaroba, quantidades maiores de celulose, lignina e hemicelulose foram encontradas para a temperatura de secagem de 50°C e a quantidade desses componentes diminuiu de forma decrescente conforme a temperatura de secagem foi sendo aumentada, com as menores quantidades sendo encontradas no bagaço que passou pelo processo de secagem à 80°C. Nascimento (2014) encontrou valores de 18,2, 15,57 e 21,2% (m/m) para celulose, lignina e hemicelulose, respectivamente, em vagens de algaroba processadas. Enquanto Carvalho et al. (2020) encontraram valores de, 41,3, 24,9 e 20,2% (m/m) de celulose, lignina e hemicelulose, respectivamente, em bagaço de cana-de-açúcar.

3.4.2 Avaliação estatística do processo fermentativo

3.4.2.1 Diagrama de Pareto

A Figura 3.6 corresponde aos diagramas de Pareto os quais representam os efeitos estimados, em ordem decrescente de magnitude, das variáveis independentes.

Onde:

C (R) = Concentração de ácido sulfúrico em seu nível mais alto

C (L) = Concentração de ácido sulfúrico em seu nível mais baixo

T (R) = Temperatura de operação em seu nível mais alto

T (L) = Temperatura de operação em seu nível mais baixo

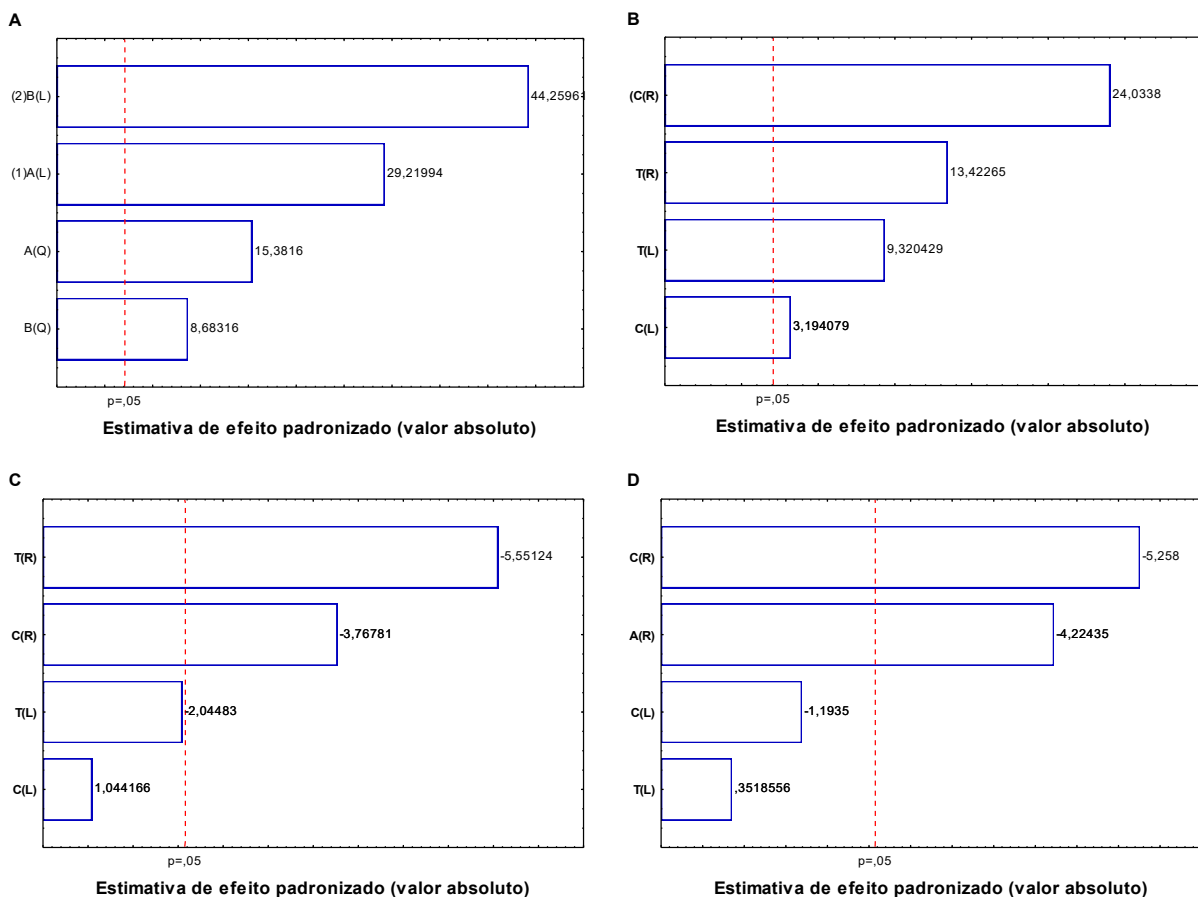


Figura 3.8: Diagrama de Pareto para: A = °Brix, B = °GL, C = Yp/s, D = Conversão (%)

No diagrama A é possível observar que os valores à esquerda do ponto 0 do planejamento fatorial para temperatura e concentração de H₂SO₄ tiveram maior significância

no valor de °Brix obtido pela hidrólise, com os valores à direta do ponto 0 também apresentando significância. No diagrama B é possível observar que os valores à direta do ponto 0 do planejamento fatorial para temperatura e concentração de H₂SO₄ tiveram maior significância valor de °GL obtido após a fermentação do mosto hidrolisado, com os valores à direta do ponto 0 também apresentando significância. Nos diagramas C e D é possível observar que apenas os valores à direta do ponto 0 do planejamento fatorial para temperatura e concentração de H₂SO₄ apresentaram significância para os valores de Yp/s e Conversão.

3.4.2.2 Tabela da ANOVA

Na Tabela 3.4 encontram-se os valores de F, p e R² para as variáveis de respostas dos sólidos solúveis totais (°Brix), teor alcoólico (°GL), conversão (%) e Yp/s, todos os valores de p foram menores que o nível de significância, logo as variáveis independentes foram estatisticamente significativa em todos os parâmetros analisados.

Tabela 3.4: Valores de F, p e R² para os parâmetros analisados

Variáveis dependentes		Respostas da ANOVA		
		F	p	R ²
Sólidos solúveis totais (°Brix)	T	86,5355	0,000000	0,96
	C	192,2722	0,000000	
Teor alcoólico (°GL)	T	133,5189	0,000000	0,97
	C	293,9128	0,000000	
Conversão (%)	T	8,98447	0,001405	0,86
	C	14,53552	0,000095	
Yp/s	T	17,49880	0,000028	0,84
	C	7,64334	0,003017	

3.4.2.3 Superfícies de resposta

3.4.2.3.1 Sólidos solúveis totais (°Brix)

Os valores de sólidos solúveis totais (°Brix) encontrados após o processo de hidrólise podem ser vistos na Figura 3.7, que representa a superfície de resposta para verificar a influência da temperatura e concentração de H_2SO_4 sobre os valores de sólidos solúveis totais.

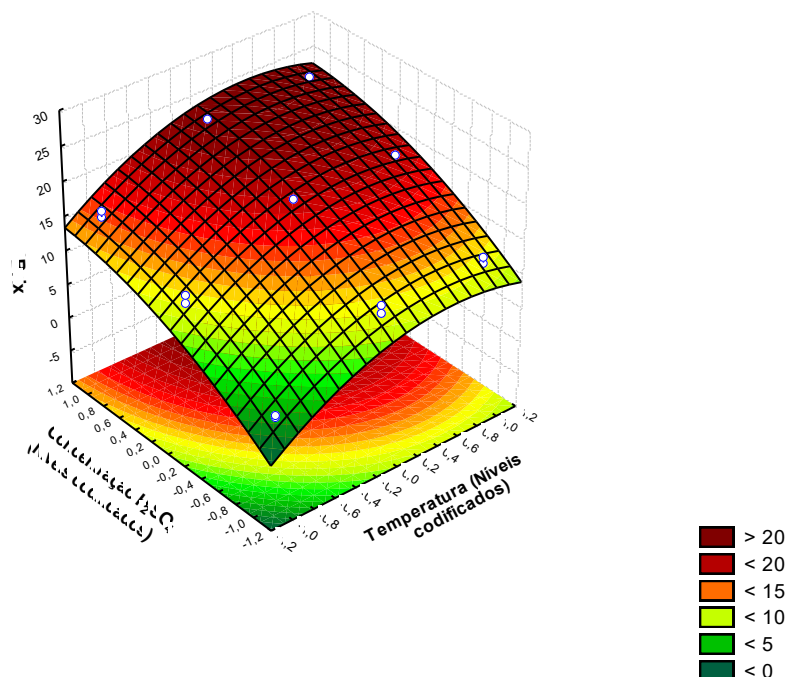


Figura 3.9: Superfície de resposta para os valores de °Brix em função da temperatura e da concentração de H_2SO_4 .

Conforme a concentração de H_2SO_4 e a temperatura do processo de hidrólise aumentaram foi possível obter um valor maior de sólidos solúveis totais (°Brix). Indicando que houve o aumento da quebra da biomassa ligninocelulosica conforme aumentou a temperatura e concentração de ácido.

3.4.2.3.2 Teor alcoólico (°GL)

Os valores de teor alcoólico (°GL) encontrados após a processo fermentativo do mosto hidrolisado podem ser vistos na Figura 3.8, que representa a superfície de resposta para verificar a influência da temperatura e concentração de H_2SO_4 sobre os valores de teor alcoólico.

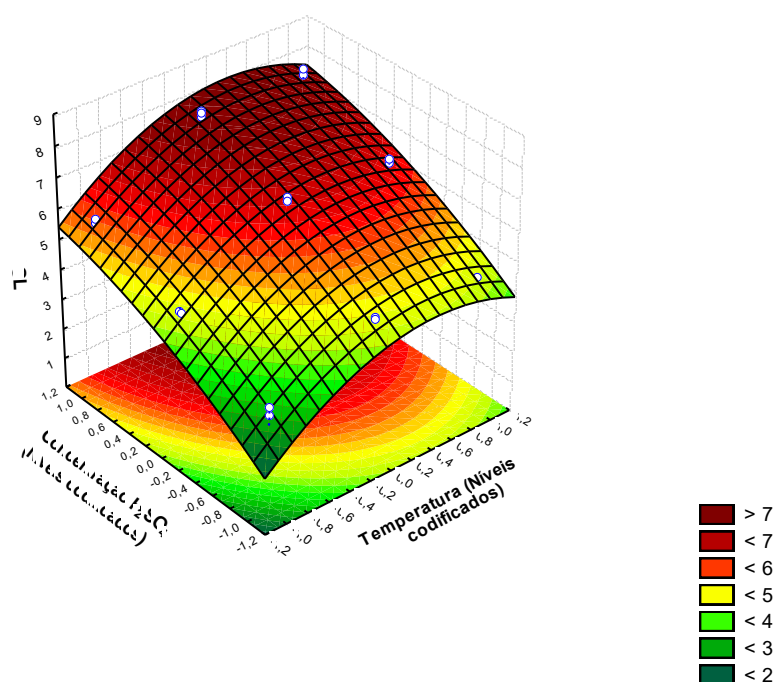


Figura 3.10: Superfície de resposta para os valores de °GL em função da temperatura e da concentração de H₂SO₄.

Conforme a concentração de H₂SO₄ e a temperatura do processo de hidrólise aumentavam, foi possível obter maiores valores para o teor alcoólico do mosto hidrolisado fermentado, comportamento similar ao encontrado na Figura 3.7 para os sólidos solúveis totais, isso pode indicar de forma indireta que a conversão de celulose, hemicelulose e lignina em açúcares fermentecíveis aumentou também conforme o aumento da concentração de ácido e temperatura do processo de hidrólise.

3.4.2.3.3 Rendimento teórico (Y_{p/s})

Os valores de rendimento teórico (Y_{p/s}) calculados após o processo fermentativo do mosto hidrolisado podem ser vistos na Figura 3.9, que representa a superfície de resposta para verificar a influência da temperatura e concentração de H₂SO₄ sobre os valores de rendimento teórico.

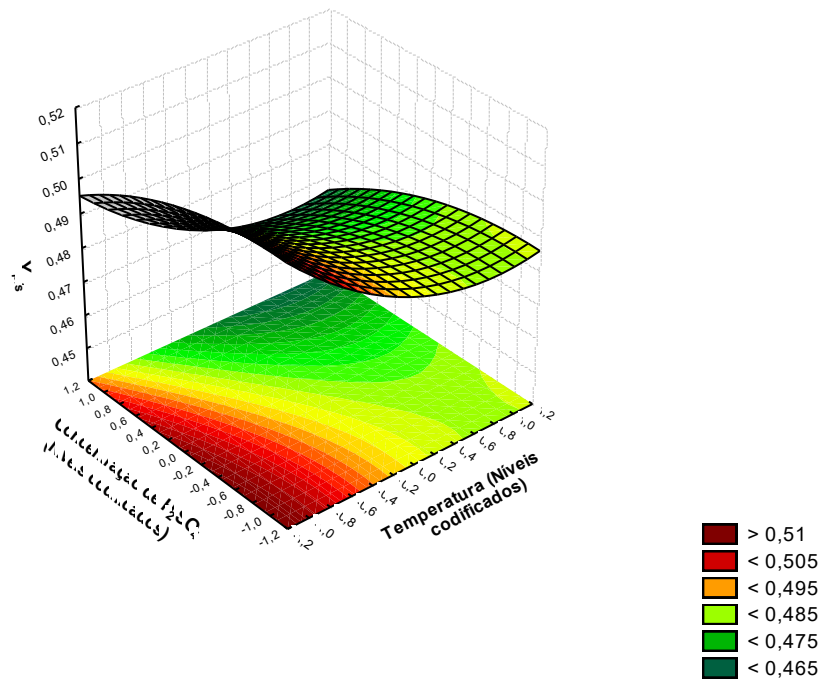


Figura 3.11: Superfície de resposta para os valores de $Y_{p/s}$ em função da temperatura e da concentração de H_2SO_4 .

Os maiores valores de rendimento obtidos foram para as menores temperaturas e concentrações de H_2SO_4 do processo de hidrólise, sugerindo que possivelmente nem toda biomassa ligninocelulosica convertida foi transformada em hexoses ou pentoses.

3.4.2.3.1 Percentual de conversão (%)

Os valores de percentual de conversão (%) calculados após o processo fermentativo do mosto hidrolisado podem ser vistos na Figura 3.10, que representa a superfície de resposta para verificar a influência da temperatura e concentração de H_2SO_4 sobre o percentual de conversão.

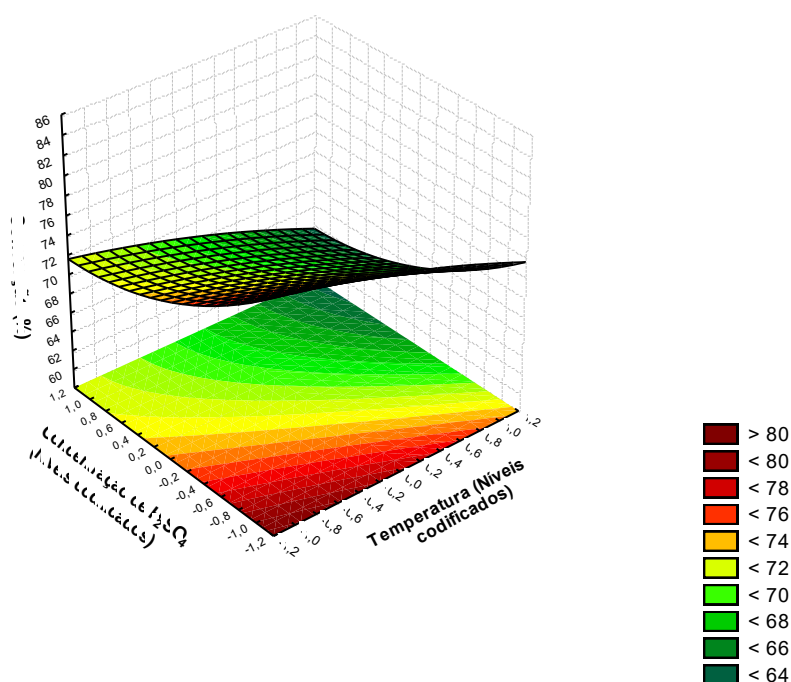


Figura 3.12: Superfície de resposta para os valores de conversão em função da temperatura e da concentração de H₂SO₄.

O maiores valores de conversão obtidos foram para as menores temperaturas e concentrações de H₂SO₄ do processo de hidrólise, sugerindo que possivelmente nem toda biomassa ligninocelulósica convertida foi transformada em hexoses ou pentoses.

Na Figura 3.11 encontram-se a distribuição dos resíduos experimentais para os parametros: sólidos solúveis, teor alcoólico, rendimento teórico e conversão de substrato em produto.

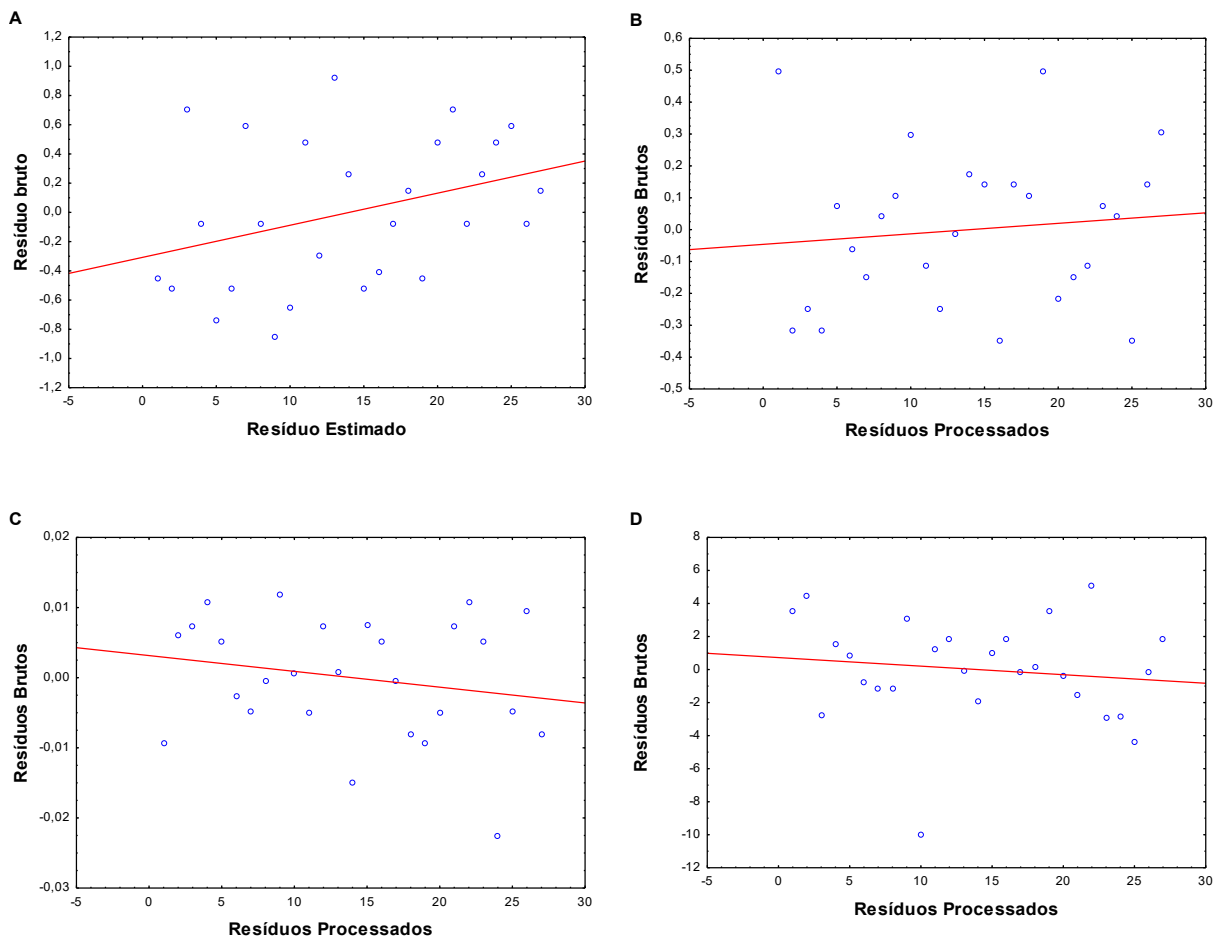


Figura 3.13: Distribuição dos resíduos para: A = °Brix, B = °GL, C = Yp/s, D = Conversão (%)

A distribuição dos resíduos foi totalmente aleatória, logo o experimento se caracteriza como não tendencioso, assim sendo a condução do experimento e o modelo matemático aplicado aos dados tornam-se validados.

A Figura 3.12 mostra a relação entre os valores observados e preditos pelo modelo matemático para as variáveis dependentes analisadas

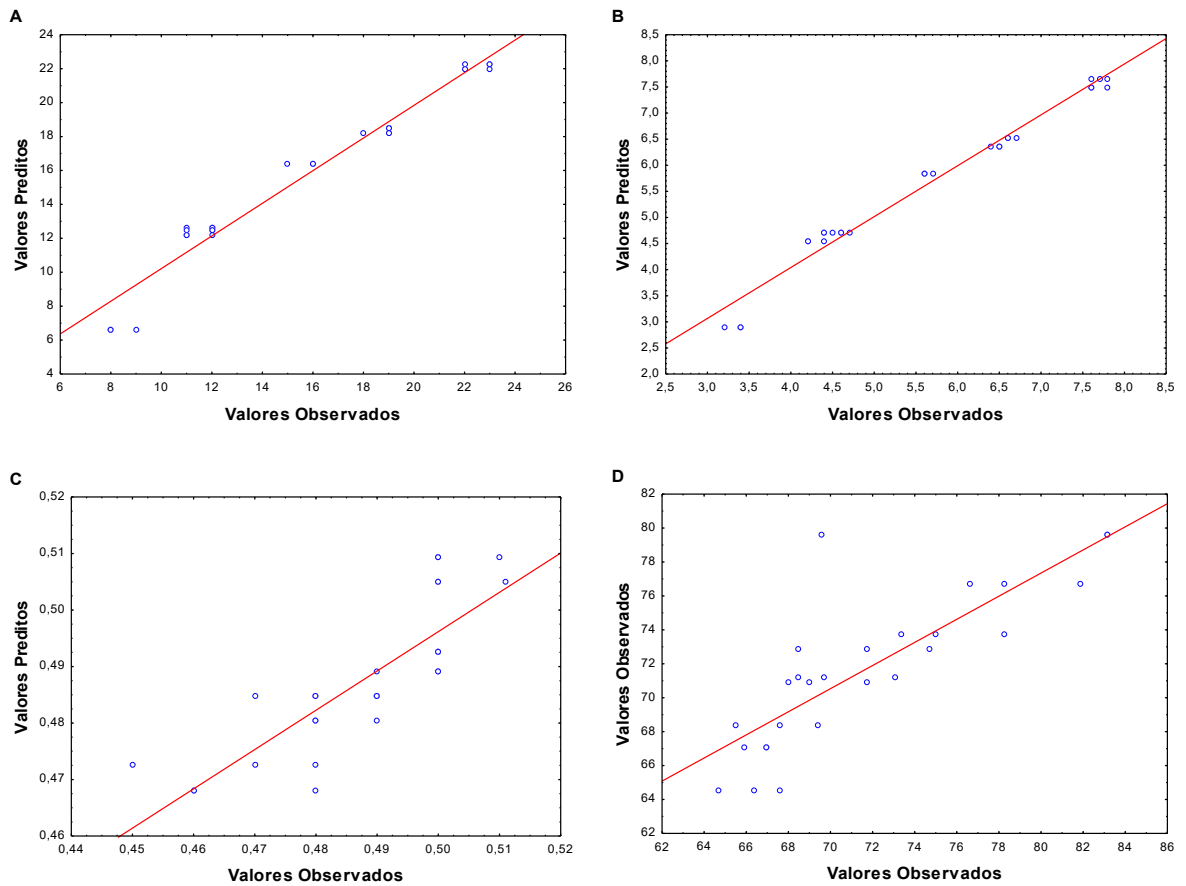


Figura 3.14: Valores observados vs preditos para: A = $^{\circ}\text{Brix}$, B = $^{\circ}\text{GL}$, C = Y_p/s , D = Conversão (%)

O modelo matemático apresentou tendencia linear em todos os parâmetros analisados para o $^{\circ}\text{Brix}$ e o $^{\circ}\text{GL}$. Os valores observados e preditos foram proximos já para o Y_p/s e o percentual de conversão os valores foram mais dispersos caracterizando um menor ajuste do modelo aplicado.

3.4.4 Caracterização físico-química do bioetanol de segunda geração

A Tabela 3.5 exibe os valores do bioetanol de segunda geração produzido a partir do resíduo seco da vagem da algaroba.

Tabela 3.5: Características físico-químicas do bioetanol de segunda geração

Característica	Unidade	Limite			Resultado
		EAC	EHC	EHC P2	
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas (LII)			(LII)
Cor	-	4	5		5
Acidez total, máx. (em miligramas de ácidoacético)	mg/L	30			23,8
Condutividade elétrica, máx.	μS/m	300			262,8
Massa específica a 20°C.	kg/m ³	791,5 max	805,2 a 811,2	799,7 a 802,8	806
Teor alcoólico	% massa	99,3 min.	92,5 a 94,6	95,5 a 96,5	93,5
Potencial hidrogeniônico (pH)			6 a 8		6,4
Teor de etanol, mín.	% volume	98	94,5	96,3	96,
Resíduo por evaporação, máx.	mg/100mL	5			-

O bioetanol obtido foi um produto incolor livre de impurezas com acidez titulável de 23,8 mg de ácido acético, condutividade elétrica de 262,8μS/m, com massa específica de 806 Kg m⁻³, teor alcoólico de 96,0°GL, pH de 6,4 e não apresentou resíduo por evaporação em 100ml. Atendendo aos parâmetros preestabelecidos pela ANP.

3.5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos conclui-se que:

- ✓ A temperatura que possui melhor eficiência energética foi a de 70°C.
- ✓ As concentrações de ácido mais elevadas assim como as temperaturas mais altas produzem um maior valor de °Brix e °Gl.
- ✓ As concentrações de ácido mais elevadas assim como as temperaturas mais altas produzem um menor valor de Y_p/s e de percentual de conversão.
- ✓ A análise estatística mostrou que ambos os fatores testados são significativos ao nível de 5% de significância para todas as variáveis respostas
- ✓ A dispersão dos resíduos foi totalmente aleatória caracterizando um experimento não tendencioso.
- ✓ O bioetanol produzido atende à legislação vigente.

REFERÊNCIAS

- ANU; KUMAR, A.; RAPOPORT, A.; KUNZE, G.; KUMAR, S.; SINGH, D.; SING, B. Multifarious pretreatment strategies for the lignocellulosic substrates for the generation of renewable and sustainable biofuels: A review. **Renewable Energy**, v. 160, p. 1228-1252, 2020.
- ASSUMPCÃO, S. M. N. **Pré-tratamento químico combinado do bagaço da cana visando a produção de etanol de segunda geração**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Dissertação (mestrado), Universidade Federal da Bahia 2016.
- BRAGA, A. P., EZEQUIEL, J. M. B., JÚNIOR, A. F. DE M., & BRAGA, Z. C. A. C. Composição química e digestibilidade da vagem de(*Prosopis Juliflora* (Sw) Dc . Diferentes Tratamentos Térmicos) **Revista Caatinga** (Mossoró), v. 22, n. 1, p. 256-262. 2009
- CANDIDO, R. G.; MORI, N. R.; GONÇALVES, A. R. Sugarcane straw as feedstock for 2G ethanol: Evaluation of pretreatments and enzymatic hydrolysis. **Industrial Crops & Products**, v. 142, 2019.
- CARVALHO, D. J.; MORETTI, R. R.; COLODETTE, J. L.; BIZZO, W. A. Assessment of the self-sustained energy generation of an integrated first and second generation ethanol production from sugarcane through the characterization of the hydrolysis process residues. **Energy Conversion and Management**, v. 203, 2020.
- CAVALAGLIO, G.; GELOSIA, M.; INGLES, D.; POMPILI, E.; D'ANTONIO, S.; COTANA, F. Response surface methodology for the optimization of cellulosic ethanol production from *Phragmites australis* through pre-saccharification a. **Industrial Crops and Products**, n. 83, p. 431-437, 2016.
- CHATURVEDI, O. H.; SAHOO, A. Nutrient utilization and rumen metabolism in sheep fed *Prosopis juliflora* pods and *Cenchrus* grass. **SpringerPlus**, v. 2, n. 598, 2013.
- CLAES, A.; DEPARIS, Q.; FOULQUIÉ-MORENO, M. R.; THEVELEIN, J. M. Simultaneous secretion of seven lignocellulolytic enzymes by an industrial second-generation yeast strain enables efficient ethanol production from multiple polymeric substrates. **Metabolic Engineering**, v. 59, p. 131-141, 2020.
- CORRÊA, L. J. **Estudos de melhorias no processo de hidrólise enzimática de biomassas para produção de etanol**. Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2016.
- FENGEL, D., WEGENER, G. **Wood chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 613p., 1989.
- FERREIRA, J. "Etanol de segunda geração: definição e perspectivas." **Rev. Conexão Eletrônica. Três Lagoas**, MS 12, 2015.
- FUJITA, T.; NAKAO, E.; TAKEUCHI, M.; TANIMURA, A.; ANDO, A.; KISHINO, S.; KIKUKAWA, H.; SWHIMA, J.; OGAWA, J.; SHIMIZU, S. Characterization of starch-accumulating duckweeds, *Wolffia globosa*, as renewable carbon source for bioethanol production. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, n. 6, p. 123-127, 2016.

GAUDERETO, H.; CABRAL, L.; RODRIGUES, F. Simulation and economic technical analysis of levulinic acid production from sugarcane bagasse. **Engevista**, v. 19, n. 1, p. 236-255, 2017.

GODOI, I. **Caracterização e aproveitamento de resíduos gerados na produção de etanol de segunda geração**. (Tese de Doutorado em Engenharia Agrícola) – Cascavel: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Agrícola, 2016, 88p.

GRASEL, F. S., STIEHL, A. C. R., BERNARDI, L. P., HERPICH, T. L., BEHRENS, M. C., ANDRADE, J. B., SCHULTZ, J. MANGRICH, A. S. Inovação em Biorrefinarias I. Produção de Etanol de Segunda Geração a partir de Capim-Elefante (*Pennisetum purpureum*) e Bagaço de Cana-de-Açúcar (*Saccharum officinarum*) Rev. **Virtual Quim.**, 9 (1), 2017

KIRK, T K; FARELL, R L. Enzymatic “Combustion”: The microbial degradation of lignin. **Annual Review of Microbiology**. Vol. 41 p. 465-505, 1987.

LEE, J. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. **Journal of Biotechnology**, v. 56, p. 1-24, 1997.

MASSON, I. D. S., COSTA, G. H. G., ROVIERO, J. P., FREITA, L. A. D., MUTTON, M. A., MUTTON, M. J. R. Bioethanol production from sweet sorghum broth and sugar cane fermentation. **Ciência Rural**, 45(9), 1695- 1700, 2015.

MEIGHAN, B. N. **Fracionamento de bagaço de cana-de-açúcar por processo hidrotérmico e organossolve no contexto da biorrefinaria lignocelulósica**. 136f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016

NASCIMENTO, R. M. Utilização da algaroba (*Prosopis juliflora*) como plataforma para a obtenção de bionanocompósito. Dissertação de mestrado (Mestrado em Química). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

OFORI-BOATENG, C.; LEE, K. T. An oil palm-based biorefinery concept for cellulosic ethanol and phytochemicals production: Sustainability evaluation using exergetic life cycle assessment. **Applied Thermal Engineering**, v. 62, n. 1, p. 90-104, 2014.

PAULA, R. G.; ANTONIÊTO, A. C. C.; RIBEIRO, L. F. C. SRIVASTAVA, N.; DONOVAN, A.; MISHRA, P. K.; GUPTA, V. K.; SILVA, R. N. Engineered microbial host selection for value-added bioproducts from lignocellulose, **Biotechnology Advances**, v. 37, n. 6, 2019.

RAJAK, R. C.; BANERJEE, R. An innovative approach of mixed enzymatic venture for 2G ethanol production from lignocellulosic feedstock. **Energy Conversion and Management**, v. 207, 2020.

ROSSI, E. et al. Pré-Tratamentos na Produção de Etanol de Segunda Geração. Revista **Monografias Ambientais**, v. 13, n. 4, p. 3516-3522, 2014.

ROVIERO, J. P. **Biomassa derivada de cana-de-açúcar e cana energia submetidas a hidrólise ácida e enzimática para produção de etanol**. 119 f. Tese - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Unesp, Câmpus de Jaboticabal. 2017.

SANTOS, R. A. **Estudo cinético de fermentação etanólica do hidrolisado de farinha de mandioca utilizando complementação nutricional do mosto**. 102 f. Dissertação – Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2013.

SARATI, B.; JAISWAL, A. Green fractionation of 2G and 3G feedstocks for ethanol production: advances, incentives and barriers. **Current Opinion in Food Science**, v. 37, p. 1-9, 2021.

SAWAL, R. K.; RATAN, R.; YADAV, S. B. S. Mesquite (*Prosopis juliflora*) Pods as a Feed Resource for Livestock - A Review -. **Asian-Australasian Journal of Animal Sciences**, v. 17, n. 5, p. 719-725, 2004.

SHARMA, B.; LARROCHE, C.; DUSSAP, C. G. Comprehensive assessment of 2G bioethanol production. **Bioresource Technology**, v. 313, 2020.

SILVA, M. D. **Produção de etanol de segunda geração por *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 26602 a partir da hidrólise ácida de sabugo de milho (*Zea mays* L.)**. 101 f. Dissertação - Universidade Estadual Paulista. São Jose do Rio Preto. 2018.

TEIXEIRA, T. S.; SIQUEIRA, F. G.; BATISTA, R. D. Enzimas microbianas de desconstrução da parede celular: novas abordagens. **Revista Eletrônica de Energia**, v. 6, n. 1, 2017.

II CONCLUSÃO GERAL

A partir do estudo realizado pode-se afirmar que as vagens de algaroba possui potencial para produção de bioetanol de primeira e segunda geração, o bioetanol produzido atende a legislação brasileira vigente em todos os aspectos exigidos. Assim, podendo ser produzido e comercializado pelas usinas de álcool no período de entressafra da cana-de-açúcar. Desse modo, tornando a algaroba uma alternativa de desenvolvimento e geração de renda para as regiões semiáridas, além de contribuir para redução do uso de combustíveis fósseis.

REFERÊNCIAS GERAIS

- BATISTA, A. M.; MUSTAFA, A. F.; MCKINNON, J. J.; KERNASHA, S. In situ ruminal and intestinal nutrient digestibilities of mesquite (*Prosopis juliflora*) pods. **Animal Feed Science and Technology**, v. 100, n. 1-2, p. 107-112, 2002
- DAI, C.; XIONG, F.; HE, R.; ZHANG, W.; MA, H. Effects of low-intensity ultrasound on the growth, cell membrane permeability and ethanol tolerance of *Saccharomyces cerevisiae*. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 36, p. 191-197, 2017
- DAMASCENO, G. A. B.; FERRARI, M.; GIORDANI, R. B. *Prosopis juliflora* (SW) D.C., an invasive specie at the Brazilian Caatinga: phytochemical, pharmacological, toxicological and technological overview. **Phytochemistry Reviews**, v. 16, n. 2, p. 309–331, 2017
- FADEL, M.; HASSANEIN, N. M.; ELSHAFEI, M. M.; MOSTAFA, A. H.; AHMED, M. A.; KHATER, H. M. Biosorption of manganese from groundwater by biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. **HBRC Journal**, v. 13, n. 1, p. 106-113, 2017
- GONÇALVES, G. S.; ANDRADE, L. A.; XAVIER, K. R. F.; SILVA, J. F. Métodos de controle de *Prosopis juliflora* (Sw.) DC. (Fabaceae) em áreas invadidas no semiárido do Brasil. **Ciencia Florestal**, v. 25, n. 3, p. 645–653, 2015.
- GUO, Y.; DONG, J.; ZHOU, T.; AUXILLOS, J.; LI, T.; ZHANG, W.; WANG, L.; SHEN, Y.; LUO, Y.; ZHENG, Y.; LIN, J.; CHEN, G. Q.; WU, Q.; CAI, Y.; DAI, J. YeastFab: the design and construction of standard biological parts for metabolic engineering in *Saccharomyces cerevisiae*. **Nucleic Acids Research**, v. 43, n. 13, 2015
- PEREIRA, M. D.; ROMEIRO, T. C. O. S.; FLORES, A. V.; SEVERIANO, R. L. Germinação e biometria de frutos e sementes de *Prosopis juliflora* (Sw) D.C. **Ciência Florestal**, v. 28, n. 3, p. 1271-1281, 2018.
- RÊGO, A. C.; PAIVA, P. C. A.; MUNIZ, J. A.; VAN CLEEF, E. H. C. B.; MACHADO NETO, O. R.; MATA JUNIOR, J. I. Mesquite pod meal in elephant grass silages. **Acta Scientiarum - Animal Sciences**, v. 35, n. 3, p. 251–258, 2013.
- SANTOS, E. J.; PEREIRA, N. L. A.; ALMEIDA, P. J. P.; MOREIRA, J. V.; SOUZA, A. C. S.; PEREIRA, C. A. R. Mesquite pod meal in sheep diet: intake, apparent digestibility of nutrients and nitrogen balance, *Acta Scientiarum*. **Acta Scientiarum - Animal Sciences**, v. 37, n. 1, p. 55-59, 2015
- SILVA, C. G. M.; STAMFORD, T. L. M.; ANDRADE, S. A. C.; SOUZA, E. L.; ARAÚJO, J. M. Production of ethanol from mesquite (*Prosopis juliflora* (SW) D.C.) pods mash by *Zymomonas mobilis* and *Saccharomyces cerevisiae*, **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 13, n. 5, p. , 2010
- SILVA, S. A.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; ALENCAR, A. L. S.; PRASAD, S.; CAVALHEIRO, J. M. O. Estudo termogravimétrico e calorimétrico da algaroba, **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 460-464, 2001
- TECHAPARIN, A.; THANONKEO, P.; KLANRIT, P. High-temperature ethanol production using thermotolerant yeast newly isolated from Greater Mekong Subregion. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 48, n. 3, p. 461-475, 2017