

**QUANTIFICAÇÃO DE AÇÚCARES REDUTORES EM HIDROLISADO DO BAGAÇO DA MANDIOCA PARA USO NA PRODUÇÃO DE METANO**

Dilcemara Cristina Zenatti<sup>173\*</sup>  
Augusta Aparecida Costa<sup>174</sup>  
Eliane Hermes<sup>175</sup>  
Raquel Minuceli Vilvert<sup>176</sup>  
Luiz Carlos Dias<sup>177</sup>

**RESUMO**

O bagaço de mandioca, gerado na etapa de separação da fécula, possui um relativo teor de amido, entretanto o teor de umidade elevado (aproximadamente 85%) inviabiliza os processos de secagem e transporte, sendo este resíduo um problema nas indústrias processadoras da raiz. Uma forma de agregar valor a este resíduo seria a utilização deste bagaço no biodigestor, entretanto, o teor de fibras que este contém torna o processo lento, necessitando um pré-tratamento para despolimerização de moléculas complexas (lignina e celulose que compõem o bagaço). A pré-hidrólise do bagaço é uma alternativa, neste procedimento as moléculas complexas são convertidas em compostos de baixo peso molecular (açúcares) o que facilita a assimilação pelos microrganismos. O presente estudo teve como objetivo avaliar a eficiência da produção de açúcares redutores pela hidrólise ácida do bagaço da mandioca pela combinação da concentração de ácido, temperatura e tempo de exposição térmica dos ensaios. Verificou-se que o processo hidrolítico bagaço produziu quantidades significativas de açúcares redutores. Sendo que o melhor rendimento foi observado no tratamento em que se utilizou temperatura de 140 °C, tempo de hidrólise de 45 minutos e concentração de ácido sulfúrico de 0,10 mol.L<sup>-1</sup>, apresentando como eficiência 98,58% na conversão de açúcares redutores.

<sup>173</sup> Doutora vinculada a Universidade Federal do Paraná - dilzenatti@gmail.com

<sup>174</sup> Aluna egressa do Curso Superior de Tecnologia em Biotecnologia UFPR- Setor Palotina - augcst@gmail.com

<sup>175</sup> Doutora em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental e professora da UFPR- Setor Palotina - dilzenatti@gmail.com/eliane.hermes@yahoo.com.br

<sup>176</sup> Doutoranda do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Agrícola da UNIOESTE – Campus Cascavel - raquelvilvert@hotmail.com

<sup>177</sup> Mestre em Desenvolvimento Regional e Agronegócio e professora da UFPR- Setor Palotina – lcarlos-dias@hotmail.com



**PALAVRAS-CHAVE:** aproveitamento de resíduos; geração de energia; hidrólise hidrotérmica

## 1 INTRODUÇÃO

Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa Mandioca e Fruticultura (2015), a mandioca (*Manihot esculenta Crantz*), originária da América do Sul, é um dos principais alimentos energéticos para mais de 700 milhões de pessoas, principalmente nos países em desenvolvimento, sendo que em 2012 o Brasil foi o terceiro maior produtor mundial.

O estado brasileiro maior produtor de mandioca em dezembro de 2014 foi o Pará com 4.874.331 toneladas, sendo, dessa forma, a região Norte a responsável pela maior produção do país com 8.045.156 toneladas. O Paraná vem em seguida com uma produção de 3.815.221 toneladas produzidas, colocando a região Sul em terceiro lugar no país, num total de 5.483.448 toneladas produzidas de mandioca (IBGE, 2014). Regionalmente as principais agroindústrias paranaenses deste ramo estão concentradas nos Núcleos Regionais de Paranavaí, Umuarama, Toledo e Campo Mourão (SEAB; DERAL, 2012).

No Brasil os principais tipos de processamento das raízes de mandioca são a fabricação de farinha de mandioca e a extração de fécula ou goma, onde são gerados subprodutos sólidos como a casca marrom, entrecasca, descarte, crueira, fibra, bagaço e varredura, além de resíduos líquidos como a manipueira e água de raiz (BARANA; CEREDA, 2000; FELIPE et al., 2009; KUCZMAN, 2007).

Como consequência o processamento industrial da mandioca causa sérios problemas ambientais, pois mesmo as pequenas unidades fabris, como as casas de farinhas e polvilheiras podem gerar quantidades significativas de resíduos sólidos ou líquidos (FIORDA et al., 2013). Em uma fecularia, o processamento de uma tonelada de raízes de mandioca apresenta impacto ambiental equivalente a 200-300 habitantes dia, já a mesma quantidade de raízes processadas em casas de farinhas corresponde a um equivalente populacional 150-250 habitantes dia (FIORETTO et al. 2001).

No processamento de mandioca, encontram-se lacunas a serem preenchidas, dentre elas melhorias no sistema de tratamento de resíduos. Em geral, os líquidos são enviados ao sistema de tratamento de efluentes em lagoas. Em algumas plantas, R. gest. sust. ambient., Florianópolis, n. esp, p.616-627, dez. 2015.

atualmente, estão sendo adotados biodigestores para valorizar o resíduo pelo aproveitamento do biogás gerado. Entretanto, os resíduos sólidos, em sua grande maioria, são doados para alimentação animal ou para serem utilizados como fertilizantes nas circunvizinhanças às unidades de processamento.

Uma forma de agregar valor ao resíduo sólido seria a utilização deste bagaço no biodigestor, entretanto, o teor de fibras que este contém torna o processo lento, necessitando um pré-tratamento para despolimerização de moléculas complexas (lignina e celulose que compõem o bagaço). A pré-hidrólise do bagaço poderá ser uma alternativa, neste procedimento as moléculas complexas são convertidas em compostos de baixo peso molecular, como açúcares, o que facilita a assimilação pelos microrganismos durante o processo de biodigestão anaeróbia. Desta forma, os resíduos sólidos gerados poderão ser lançados nos biodigestores sem comprometer o processo e valorizando-o pela produção de energia na própria indústria.

Com o intuito de viabilizar o uso em conjunto dos resíduos do processamento da mandioca na própria indústria este trabalho teve como objetivo quantificar a produção de açúcares redutores pela hidrólise ácida do bagaço da mandioca pela combinação da concentração de ácido, temperatura e tempo de exposição térmica dos ensaios.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Coleta do resíduo**

O bagaço da mandioca foi o substrato utilizado para realizar os ensaios de hidrólise e análises químicas, sendo o mesmo coletado em uma indústria amidonaria, localizado na cidade de Terra Roxa –PR, onde o amido processado é modificado para ser usado como suplemento na fabricação de papel.

A coleta do bagaço da mandioca foi realizada durante horário de processamento da matéria prima, em horário de funcionamento dos equipamentos, afim de não alterar a rotina de produção da indústria. Após a coleta a amostra foi conduzida ao no Laboratório de Química Analítica e Análises Ambientais e armazenada em congelador a temperatura de -18°C até o momento da realização do experimento.

### **2.2 Pré-tratamento das amostras**

R. gest. sust. ambient., Florianópolis, n. esp, p.616-627, dez. 2015.

O experimento foi conduzido no Laboratório de Química Analítica e Análises Ambientais da Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina. Antes do início das hidrólises o bagaço foi seco em estufa com circulação forçada de ar à temperatura de 60°C por 72 horas, após este procedimento o bagaço foi triturado em moinho de facas.

### 2.3 Planejamento experimental e ensaios de hidrólise ácida

Os ensaios de hidrólise ácida seguiram o delineamento experimental proposto conforme Tabela 1, sendo tempo de hidrólise (th), temperatura (T) e concentração ácida (CA), variáveis independentes no experimento. Foram realizados 18 ensaios, em quatro níveis sendo codificados como -2, -1, +1, +2 e ensaio central codificado como 0, além do ensaio em branco para utilização como parâmetro de controle.

Tabela 1-Níveis e variáveis do planejamento experimental

Variáveis	Níveis				
	-2	-1	0	+1	+2
t (min)	15	30	45	60	75
T (°C)	60	80	100	120	140
CA (M)	0	0,05	0,10	0,15	0,20

Fonte: Elaborada pelos autores, 2015.

Para os ensaios de hidrólise, foram preparadas soluções de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), nas concentrações de 0,05 M; 0,10 M; 0,15 M e 0,20 M de acordo com a metodologia padrão.

Os ensaios de hidrólise ácida foram realizados seguindo o planejamento experimental demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Planejamento experimental detalhado dos ensaios

Ensaio	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Concentração (mols/L <sup>-1</sup> )
1	60	80	0,05
2	30	80	0,05
3	60	120	0,05

4	30	120	0,05
5	60	80	0,15
6	30	80	0,15
7	60	120	0,15
8	30	120	0,15
9	75	100	0,10
10	15	100	0,10
11	45	60	0,10
12	45	140	0,10
13	45	100	0
14	45	100	0,20
15	45	100	0,10
16	45	100	0,10
17	45	100	0,10
18	45	100	0,10

Fonte: Elaborada pelos autores, 2015.

Os ensaios hidrolíticos iniciaram-se com a pesagem das amostras em uma balança digital analítica, na qual foi pesada aproximadamente 5,0 g de massa seca do bagaço de mandioca. As amostras pesadas e identificadas foram introduzidas em frascos de vidros de 500 mL, contendo 100 mL de solução de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) nas concentrações propostas no planejamento experimental.

De acordo com o planejamento experimental, o tratamento hidrotérmico das reações de hidrólise do bagaço de mandioca foi realizado em estufa com circulação de ar, no tempo e temperatura apresentados na Tabela 1. E concentrações definidas. Após o tempo de reação de hidrólise, as amostras foram filtradas. Na fase líquida do hidrolisado foi determinado a concentração de açúcares redutores totais. Os valores foram comparados ao valor do ensaio controle para determinação da eficiência da hidrólise.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sendo o objetivo deste trabalho aprimorar a sacarificação do bagaço da mandioca, foram realizados ensaios de hidrólise ácida, usando como agente acelerador a solução de ácido sulfúrico. Os parâmetros de processo estudados foram

concentrações de ácido sulfúrico, tempo (minutos) e temperatura (°C). Os resultados da eficiência de conversão de açúcares redutores estão apresentados Tabela 3.

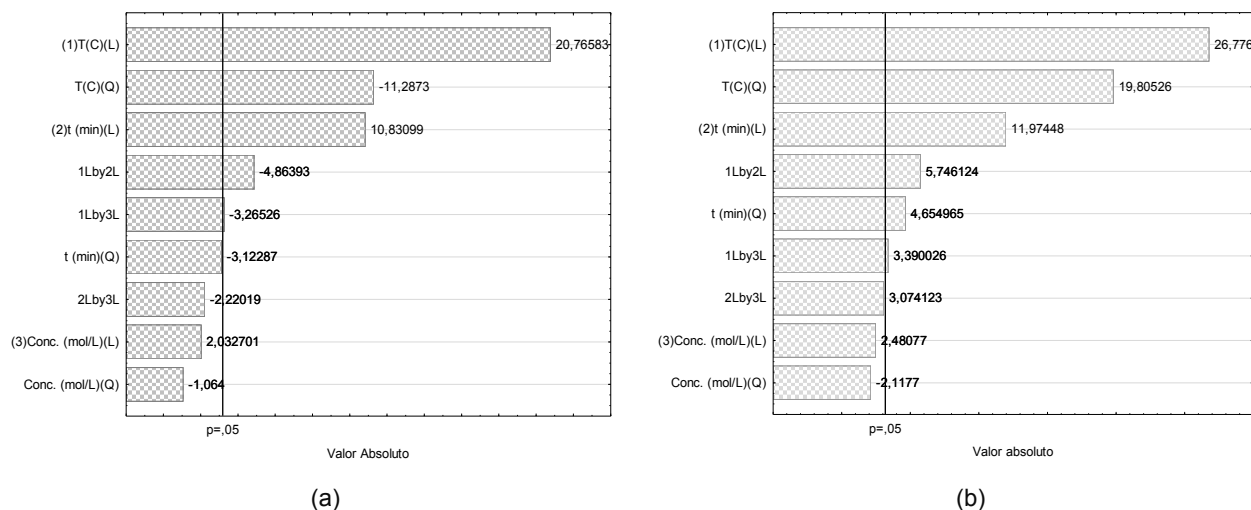
Tabela 3– Valores para eficiência de conversão de Açúcares Redutores

Ensaio	Concentração ( g/Kg )	Conversão	Eficiência ( % )	Concentração de açúcares g/L de glicose
1	29,30	15,02	84,98	0,15
2	10,41	42,25	57,75	0,05
3	186,68	2,36	97,64	0,93
4	61,47	7,16	92,84	0,31
5	47,73	9,22	90,78	0,24
6	19,33	22,77	77,23	0,10
7	429,78	1,02	98,98	2,15
8	91,35	4,82	95,18	0,46
9	374,24	1,18	98,82	1,87
10	16,20	27,17	72,83	0,08
11	7,26	60,64	39,36	0,04
12	1047,90	0,42	99,58	5,25
13	58,17	7,56	92,44	0,29
14	35,11	12,53	87,47	0,18
15	102,97	4,27	95,73	0,52
16	53,04	8,30	91,70	0,27
17	65,11	6,76	93,24	0,33
18	45,15	9,74	90,26	0,23

Fonte: Elaborada pelos autores, 2015.

Os melhores resultados para eficiência de conversão dos açúcares redutores foram observados nos ensaios 9 e 12, com eficiência de 98,82 e 99,58%, respectivamente, em ambos foi utilizado a mesma concentração de ácido sulfúrico. Para o ensaio 9 utilizou-se temperatura de 100°C por 75 minutos, enquanto que no ensaio 12, embora o tempo utilizado foi menor, 45 minutos, a temperatura mais elevada também proporcionou eficiência próxima a 100%. A influência destas variáveis pode ser observada no Diagrama de Pareto apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Diagrama de Pareto para as variáveis de conversão de açúcares redutores (1a - Eficiência de conversão e 1b – grama de açúcar redutor por kg de bagaço)



Fonte: Elaborada pelos autores, 2015.

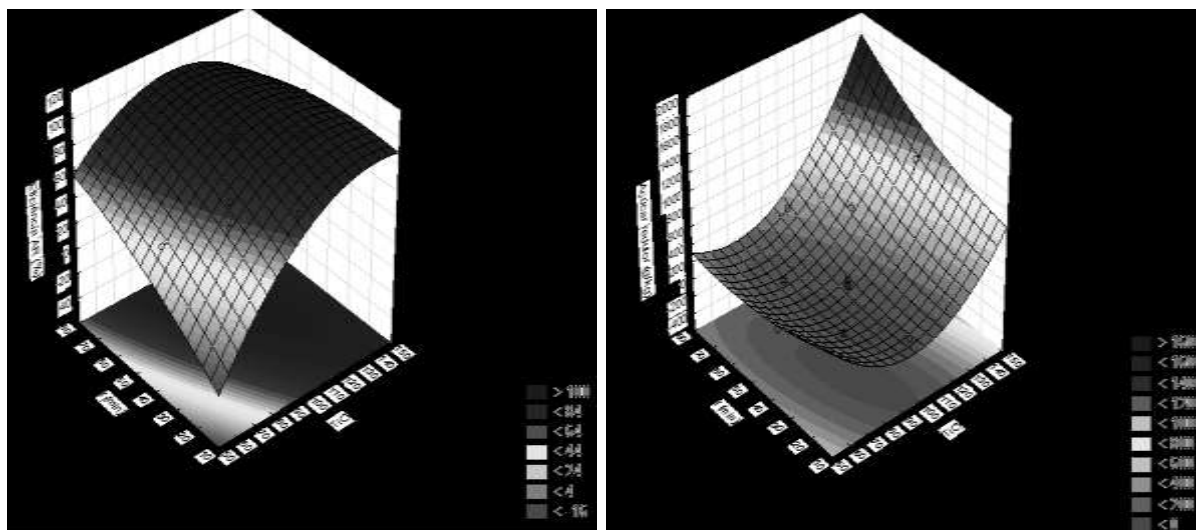
Conforme pode ser observado a interação entre as variáveis independentes (tempo, temperatura e concentração de ácidos) tiveram influência no processo de conversão de açúcares redutores durante a hidrólise.

De acordo com Freitas et al. (2009), que analisaram a hidrólise do farelo de mandioca por tratamento ácido termopressurizado, realizando o experimento na presença de ácido sulfúrico (9,14 M), com tratamento termopressurizado ( $121 \pm 1^\circ\text{C}$  30 / 1,0 atm) em autoclave, com tempo de reação 30 e 60 min, as conversões em açúcares apresentaram resultados acima de 60%.

Saito (2005) verificou que temperaturas de 140 a  $170^\circ\text{C}$ , e emprego de ácido sulfúrico como catalisador, foi suficiente para solubilizar e hidrolisar os amidos remanescentes fixados às estruturas lignocelulósicas do farelo de mandioca. A celulose e outros polímeros da parede celular remanescentes desse tratamento hidrotérmico originaram um material lignocelulósico com baixo teor calórico, cuja caracterização indicariam as potencialidades para aplicação na alimentação humana e/ou animal. (SANGNARK et al., 2003; SILVA; CIOCCA, 2005).

Na figura 2 (a) e 2 (b), são apresentados os gráficos de superfície de resposta para eficiência de conversão de açúcares redutores ilustrando o efeito das variáveis independentes: tempo e temperatura, no comportamento do processo.

Figura 2 – Superfície de resposta da influência da temperatura e tempo na conversão de açúcares (2 a - Eficiência de conversão e 2 b – grama de açúcar redutor por kg de bagaço)



(a)

(b)

Fonte: Elaborada pelos autores, 2015.

De acordo com a literatura revisada, o processo de hidrólise ácida realizado por Saito (2006) aponta o tratamento hidrotérmico, sob condições de catalise ácida ( $H_2SO_4$ ), do amido residual do farelo de mandioca para produção de hidrolisado rico em glicose com a finalidade de posterior fermentação do mesmo e, obteve uma recuperação do amido residual de 102,9%.

Em um estudo desenvolvido por Woiciechowsk et al. (2002), em que estudou a hidrólise ácida e enzimática do bagaço de mandioca relacionando a eficiência de recuperação de açúcar redutor com os custos de operação, o rendimento da hidrólise ácida foi de 62,35 g de açúcar redutor a partir de 100 g de bagaço. Já o presente trabalho apresentou como seu melhor resultado 104,79g de açúcar redutor para 100g de bagaço.

O tratamento hidrotérmico utilizando um catalisador ácido, tem sido aplicado como pré-tratamento de material lignocelulósico para tornar mais efetivo um posterior processamento, utilizando enzimas para a conversão de hemiceluloses e celuloses a glicose. A hidrólise química, especialmente a hidrólise ácida, é uma das tecnologias desenvolvidas para a conversão de biomassa, como por exemplo, farelo de mandioca. (WOICIECHOWSKI et al., 2002).

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS



Através dos resultados obtidos pelo experimento foi possível concluir que as variáveis independentes, tiveram influência na conversão de açúcares redutores, sendo que as variáveis tempo e temperatura, bem como a sua interação tiveram uma influência mais significativa. O melhor resultado foi observado no ensaio de número 12, em que utilizou-se temperatura de 140°C, tempo de 45 minutos e concentração do ácido sulfúrico de 0,10 mol.L<sup>-1</sup>. A conversão de açúcares atingiu valores de 99,98 %.

A hipótese de que, as condições favoráveis com ajustes ideal das variáveis independentes da hidrólise, proporcionarão maior rendimento na conversão de açúcares redutores otimizando assim o processo energético final e proporcionando uma matéria prima para utilização dentro da indústria como fonte de geração de energia, não sendo mais o bagaço um passivo ambiental.

## **MEASUREMENT OF REDUCING SUGARS IN CASSAVA BAGASSE OF HYDROLYZED FOR USE IN THE METHANE PRODUCTION**

### **ABSTRACT**

The cassava bagasse, generated in step of separation of starch, has a relative starch content; however, the high moisture content (approximately 85 %) prevents the drying processes and transport, and this residue a problem in processing industries of the root. One way to add value to this residue would be the use of bagasse in biodigester; however, the fiber content it contains makes the slow process, requiring a pre-treatment for depolymerisation of complex molecules (lignin and cellulose that compose the bagasse). The pre-hydrolysis of the bagasse is an alternative, in this procedure the complex molecules are converted into low molecular weight compounds (sugars) which facilitates the assimilation by microorganisms. The objective of this study was to evaluate the efficiency of the production of reducing sugars by hidrolise acid residue of cassava by the combination of the acid concentration, temperature and time of exposure of thermal tests. It was found that the hydrolytic process bagasse produced significant amounts of reducing sugars. The best yield was observed in the treatment that used temperature of 140 0C, time of hydrolysis of 45 minutes and sulfuric acid concentration of 0.10 mol L<sup>-1</sup> , presenting as efficiency 98,58% in conversion of reducing sugars.

**KEYWORDS:** waste; energy generation; hydrothermal hydrolysis

## REFERÊNCIAS

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

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Protocolo para determinação de açúcares redutores pelo método de Somogyi-Nelson, Comunicado Técnico n° 86, Brasília, 2013.

EMBRAPA Mandioca e Fruticultura. Mandioca. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/mandioca-e-fruticultura/cultivos/mandioca>>. Acesso em> jun/2015.

FELIPE, F. I.; RIZATO, M.; WANDALSEN, J. V. **Potencial econômico dos resíduos de mandioca provenientes de fecularias no Brasil.** Sober 47° Congresso - Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural. Porto Alegre, 26 a 30 de junho de 2009.

FIORDA, F. A.; JUNIOR, M. S. S.; SILVA, F. A.; SOUTO, L. R. F.; GROSSMANN, M. V. E. Farinha de bagaço de mandioca: Aproveitamento de subproduto e comparação com fécula de mandioca. **Pesquisa Agropecuária Tropical.** v.3, n.4, p.408-416, 2013.

FIORETTO, R. A. Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca. São Paulo: **Fundação Cargill**, 2001. v. 4, 320p. cap. 4

FREITAS, A. C.; OLIVEIRA, F.; NETO, P. O.; Hidrólise do farelo de mandioca por tratamento ácido termopressurizado, **In:** Anais da V Semana de Biotecnologia 1, 2009, Departamento de Bioquímica e Biotecnologia - Universidade Estadual de Londrina. Disponível em R. gest. sust. ambient., Florianópolis, n. esp, p.616-627, dez. 2015.

<http://www.uel.br/eventos/semanabiotec/?content=trabalhos.html>. Acesso em: jun/2015.

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Estatística da Produção Agrícola. Dezembro de 2014. Disponível em: <[ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao\\_Agricola/Fasciculo\\_Indicadores\\_IBGE/estProdAgr\\_201412.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Fasciculo_Indicadores_IBGE/estProdAgr_201412.pdf)>. Acesso em: jul/2015.

KUCZMAN, O. **Tratamento anaeróbio de efluentes de fecularia em reator horizontal de uma fase**. 2007. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2007.

SAITO, I. M. **Produção de Hidrolisados e Fibras a partir de Resíduo da Industrialização da Mandioca Submetido a Pré- Tratamento Hidrotérmico**. 2005. 109 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agronômicas. Universidade Estadual Paulista, Botucatu. 2005.

SAITO, I. M. CABELLO, C. Produção de etanol a partir de hidrolisado obtido por tratamento hidrotérmico de farelo de mandioca. **Energ. Agric.**, Botucatu, v. 21, n. 3, p. 34-44, 2006.

SANGNARK, A.; NOOMHORM, A. Effects of particle size on in vitro calcium and magnesium binding capacity of prepared dietary fiber. **Food Research International**, v. 36, n. 1, p.91-96, 2003.

SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO – SEAB; DEPARTAMENTO DE ECONOMIA RURAL – DERAL. **Mandiocultura – Análise da Conjuntura Agropecuária**. Disponível em: [http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/mandiocultura\\_2013\\_14.pdf](http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/mandiocultura_2013_14.pdf). Acesso em: abr/2015.

SILVA, L. P.; CIOCCA, M. L. S. Total insoluble and soluble dietary fiber values measured by enzymatic-gravimetric method in cereal grains. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 18, p. 113-120, 2005.

R. gest. sust. ambient., Florianópolis, n. esp, p.616-627, dez. 2015.

WOICIECHOWSKI, A. L.; NITSCHKE, S.; PANDEY, A.; SOCCOL, C. R. Acid and enzymatic hydrolysis to recover reducing sugars from cassava bagasse: an economic study. **Braz. Arch. Biol. Technol.** v. 45 n 3, p. 400, Sept. 2002.