



**FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE LICENCIATURA**

**PRODUÇÃO DE BIOETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO A PARTIR DA
BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA (CASCA E POLPA DE BANANA)**

Autor: Sérgio Manuel Génio De Nascimento

Supervisor: Prof. Doutor Afonso Daniel Macheca, Eng^o

Maputo

Maio, 2022



**FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE LICENCIATURA**

**PRODUÇÃO DE BIOETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO A PARTIR DA
BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA (CASCA E POLPA DE BANANA).**

Autor: Sérgio Manuel Génio De Nascimento

Supervisor: Prof. Doutor Afonso Daniel Macheça, Eng^o

Maputo

TERMO DE ENTREGA DE DO TRABALHO DE LICENCIATURA

Declaro que o estudante entregou no dia ___/___/20___ as ___ cópias do relatório do seu Trabalho de Licenciatura com a referência: _____, intitulado:

Maputo, ___ de _____ de 2022

A chefe da Secretaria

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos aqueles que acreditaram em mim e não mediram esforços para me ajudar e auxiliar durante a minha caminhada, em especial a minha mãe Joana Valente Pelembe.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me permitir chegar até esta etapa. Agradeço a minha mãe; Joana Valente Pelembe, pelo apoio e amor incondicional demonstrados a cada segundo de minha vida.

Agradeço ao Prof. Doutor Afonso Daniel Macheça, pela paciência, pela orientação, por todo apoio que me deu durante a realização do trabalho e por ter sido um extraordinário supervisor.

Agradeço aos técnicos de laboratório que sempre se mostraram dispostos a me auxiliar no que fosse necessário para a elaboração dos experimentos laboratoriais.

Agradeço aos amigos que deram um contributo na minha formação tais como: Octávio Lemos, Valente Tamele, Alberto Chichava, Douglas Dato Parruque, Joaquim Pinifolo, Márcia Máquina, Bertília Moiane, Agostinho Ofiço e Heike Boane.

RESUMO

A procura por novas matérias-primas e processos para a obtenção de combustíveis tem crescido no mesmo ritmo com que a sociedade se desenvolve. Na sociedade moderna os combustíveis são amplamente empregados no funcionamento de máquinas industriais, automóveis, fogões domésticos, lareiras e em várias áreas que precisam de combustíveis para o desenvolvimento das suas actividades. A produção de etanol de segunda geração, produzido a partir de resíduos vegetais outrora não utilizados, exemplifica claramente essa necessidade, e novas fontes estão sendo testadas e descobertas para a obtenção do bioetanol.

O presente trabalho evidencia os resultados de uma investigação, que teve como objectivo principal a obtenção de bioetanol a partir de resíduos da bananicultura (polpa e casca de banana). Conclui-se que fermentando a casca de banana ou a polpa e usando como microorganismo fermentador a levedura *sacharomyces cerevisiae* é possível obter o bioetanol. Quanto maior for o teor de açúcares presentes na biomassa maior será a quantidade de etanol produzida na sua fermentação, porém somente possuir uma biomassa com um alto teor de açúcares não é o suficiente para garantir o êxito na produção do bioetanol. É necessário que a fermentação ocorra em condições óptimas de pH, temperatura e se escolha um microorganismo eficaz para a fermentação.

ÍNDICE GERAL

| | |
|--|----|
| LISTA DE TABELAS | IX |
| LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS | X |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 PROBLEMA | 2 |
| 1.2 JUSTIFICATIVA | 3 |
| 1.3 OBJECTIVOS | 4 |
| 1.3.1 OBJECTIVO GERAL | 4 |
| 1.3.2 OBJECTIVOS ESPECÍFICOS | 4 |
| 2.1 ETANOL | 5 |
| 2.1.1 DEFINIÇÃO E PROPRIEDADES | 5 |
| 2.1.2 APLICAÇÕES | 6 |
| 2.1.3 CLASSIFICAÇÃO DO ETANOL | 6 |
| 2.1.4 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO ETANOL | 7 |
| 2.1.7 PANORAMA MUNDIAL DO BIOETANOL | 10 |
| 2.1.8 PARÂMETROS DE QUALIDADE DO ETANOL | 11 |
| 2.2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA | 14 |
| 2.2.1 CELULOSE | 15 |
| 2.2.3 LIGNINA | 16 |
| 2.3 BANANA COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A PRODUÇÃO DO ETANOL | 18 |
| 2.4.1 PRÉ-TRATAMENTO | 20 |
| 2.4.2 HIDRÓLISE ÁCIDA | 24 |
| 2.4.4 DESTILAÇÃO | 29 |
| 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 38 |
| 3.1 PRÉ-TRATAMENTO | 38 |
| 3.2 HIDRÓLISE ÁCIDA | 39 |
| 3.3 PREPARAÇÃO DOS MOSTOS DE FERMENTAÇÃO | 40 |
| 3.4 FERMENTAÇÃO | 41 |
| 3.6 DESTILAÇÃO | 42 |
| 3.8 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ | 44 |
| 3.9 DETERMINAÇÃO DO °BRX e pH | 45 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 45 |
| 4.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS INICIAIS DAS AMOSTRAS | 45 |
| 4.1.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS INICIAIS DOS MOSTOS DA POLPA DE BANANA | 46 |

| | |
|--|-----------|
| 4.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS CASCAS DE BANANA APÓS A HIDRÓLISE ÁCIDA | 46 |
| 4.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA polpa e da casca de BANANA DURANTE A FERMENTAÇÃO | 47 |
| 4.3.1 °BRIX..... | 47 |
| 4.3.2 pH..... | 50 |
| 4.4 QUANTIDADE DE BIOETANOL PRODUZIDO POR CADA TIPO DE AMOSTRA (POLPA E CASCAS DE BANANA) | 52 |
| 4.5 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIOETANOL OBTIDO..... | 55 |
| 5.CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES | 57 |
| 5.1. CONCLUSÕES | 57 |
| 5.2.RECOMENDAÇÕES..... | 57 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 58 |

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Aplicações do etanol.
- Figura 2: Os dez principais produtores mundiais de bioetanol em 2011.
- Figura 3: Da esquerda para direita: Conductivímetro, pH metro e papel indicador de tornassol.
- Figura 4: Da esquerda para a direita: densímetro de escala colorida e alcoolímetro.
- Figura 5: Estrutura da parede celular de vegetais.
- Figura 6: Estrutura da celulose.
- Figura 7: Estrutura da hemicelulose.
- Figura 8: Estrutura da lignina.
- Figura 9: Rotas tecnológicas para a produção de bioetanol.
- Figura 10: Representação esquemática da produção de bioetanol a partir de biomassa lignocelulósica.
- Figura 11: Efeito do pré-tratamento numa biomassa lignocelulósica.
- Figura 12: Da esquerda para direita: levedura *sacharomyces cerevisiase* e bactéria *Zymomonas mobilis*.
- Figura 13: Mecanismo da fermentação alcoólica.
- Figura 14: Representação do processo de destilação simples.
- Figura 15: Fluxograma da produção de bioetanol a partir da polpa de banana.
- Figura 16: Fluxograma da produção de bioetanol a partir das cascas de banana.
- Figura 17: Casca de banana após o pré-tratamento.
- Figura 18: Cascas de banana após a hidrólise ácida.
- Figura 19: Fermentação de material lignocelulósico no laboratório.
- Figura 20: Filtração do mosto fermentado.
- Figura 21: Representação do processo de destilação simples.
- Figura 22: Representação do método titulométrico.
- Figura 23: Variação do °Brix na fermentação a 25°C.
- Figura 24: Variação do °Brix na fermentação a 40°C.
- Figura 25: Variação do °Brix das cascas de banana durante a fermentação.
- Figura 26: Variação do pH durante a fermentação a 25^o C.
- Figura 27: Variação do pH durante a fermentação a 40^o C.
- Figura 28: Variação do PH das cascas de banana durante a fermentação.
- Figura 29: Quantidade de bioetanol produzida a partir da polpa de banana.

Figura 30: Quantidade de bioetanol produzida a partir das cascas de banana.

Figura 31: Quantidade de biomassa (Kg) necessária para a produção de 1 litro de bioetanol.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1: Propriedades do etanol.
- Tabela 2: Percentual típico dos componentes de diferentes fontes de materiais lignocelulósicos.
- Tabela 3: Tipos de Pré-tratamento e seus rendimentos.
- Tabela 4: Preparação dos mostos da polpa de banana.
- Tabela 5: Preparação dos mostos das cascas de banana.
- Tabela 6: Propriedades físico-químicas iniciais das amostras
- Tabela 7: Propriedades físico-químicas dos mostos da polpa de banana.
- Tabela 8: Propriedades físico-químicas das cascas de banana após a hidrólise ácida.
- Tabela 9: Propriedades físico-químicas do bioetanol obtido da polpa de banana.
- Tabela 10: Propriedades físico-químicas do bioetanol obtido das casca de banana madura.
- Tabela 11: Propriedades físico-químicas do bioetanol obtido da casca de banana verde.
- Tabela 12: Tabela 12-Parâmetros de qualidade do etanol anidro e hidratado especificado pela ANP.

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

| | |
|-------|---|
| ANP | Agencia Nacional de petróleo |
| INPM | Instituto Nacional de Pesos e Medidas |
| °INPM | Quantidade em gramas de álcool absoluto contida em 100 g de mistura hidroalcoólica. Equivalente a percentagem em massa. |
| EUA | Estados Unidos Da América |
| USDA | United States Department of Agriculture |

1. INTRODUÇÃO

Actualmente tem-se verificado uma expansão do sector industrial. Esta expansão surge como resposta à demanda da população humana que tem registado um crescimento significativo nas últimas décadas. O crescimento contínuo da população humana tem contribuído para que haja um aumento no consumo das diversas fontes de energia pelas indústrias. As sociedades industrializadas de hoje exigem e usam grandes quantidades de energia para operar máquinas, transportar bens e pessoas, produzir calor ou resfriamento e em diversas outras actividades.

Grande parte da demanda mundial de energia é suprida por meio de combustíveis não renováveis, a humanidade é dependente do uso de combustíveis fósseis principalmente o petróleo, o gás natural e seus derivados. Porém a queima dos combustíveis fósseis emite gases de efeito de estufa que geram mudanças climáticas, o aquecimento global, o derretimento das calotas polares e causam o aumento do nível do mar. Os problemas ambientais, a perspectiva de esgotamento das reservas mundiais, os preços caros dos combustíveis fósseis são factores que fazem com que seja necessária a existência de fontes alternativas de energia. Existem diversas fontes alternativas de energia que apesar de não poderem substituir o petróleo na sua totalidade, pelo menos podem contribuir para diminuir consideravelmente o seu consumo. Entre elas, uma de particular interesse, em função da sua abundância e do seu carácter renovável, é a biomassa vegetal, principalmente aquela formada por resíduos florestais e agrícolas. Existem diversos processos de conversão energética da biomassa. Segundo a natureza dos processos primários aplicados à biomassa esses processos são classificados em termoquímicos, bioquímicos e físico-químicos. A via bioquímica de conversão da biomassa é aquela que utiliza processos biológicos e químicos que incluem a digestão anaeróbica, a fermentação/destilação e a hidrólise. A fermentação dos açúcares presentes em produtos vegetais é uma etapa relevante na produção do etanol (C_2H_5OH). O bioetanol é um produto renovável com características combustíveis, que contribui para a redução do efeito estufa e diminui substancialmente a poluição do ar, minimizando os seus impactos na saúde pública. O bioetanol contém um teor significativo de oxigénio, aproximadamente 35% em massa, isso faz com que sua combustão seja limpa mesmo quando está misturado com a gasolina (Demirbas, 2005).

1.1 PROBLEMA

No processo de produção da banana ocorrem perdas desde a produção no campo até a chegada da fruta ao mercado consumidor. Durante a operação de colheita a fruta que apresenta defeitos devido a doenças de natureza fúngica é descartada. O excesso de fruta colocada nas caixas durante a fase de transporte até ao mercado grossista causa nelas danos de origem mecânica, pois o facto de a banana possuir polpa macia e grande quantidade de água faz com que ela seja sensível à forças de compressão, impacto e abrasão. A fruta danificada não serve para ser comercializada e então é descartada.

Muita das vezes o tempo que decorre até que o grossista consiga vender a fruta para o retalhista é demasiado longo e as frutas no armazém sofrem deterioração e deixam de ser úteis para o comércio. O uso de métodos de conservação pouco eficazes e armazenamento inadequado também contribuem para que haja perdas pois facilitam a deterioração das frutas. No beneficiamento da banana apenas é usada a polpa, a casca que é o resíduo de maior volume é descartada.

Muita das vezes a fruta e a cascas que são descartadas não têm uma destinação específica, são acumuladas na natureza e se transformam em um problema ambiental e perigo para a saúde humana, pois a fruta no estágio de deterioração além de contaminar o meio ambiente atrai e prolifera vectores de doenças.

Uma das formas de fazer o aproveitamento da banana que é descartada ao longo da cadeia produtiva ou da que faz parte do excedente que não é vendido, é usando a sua polpa e casca como matéria-prima na produção do bioetanol. O uso da polpa e da casca da banana descartada para a produção de bioetanol, além de ser uma solução para o problema de gestão de resíduos orgânicos, permite a existência de um biocombustível que pode ser usado como substituto dos combustíveis fósseis que são responsáveis por emitir grandes quantidades de gases de efeito de estufa. São resolvidos dois problemas ambientais em simultâneo.

1.2 JUSTIFICATIVA

Actualmente existe uma grande preocupação com a questão da preservação e protecção do meio ambiente. A queima de combustíveis fósseis para a geração de energia é responsável por uma parcela significativa das emissões globais de gases de efeito de estufa. Os impactos ambientais negativos tais como as mudanças climáticas e o aquecimento global provocados pela queima de combustíveis fósseis representam um enorme risco para a sociedade moderna. Além dos impactos ambientais negativos que geram, o preço dos combustíveis fósseis é volátil e tem sofrido aumentos; e pelo facto dos combustíveis fósseis não serem renováveis existe a possibilidade das suas reservas esgotarem pois elas são finitas. É necessário encontrar fontes de energia e tecnologias que possam substituir os combustíveis fósseis sem prejudicar o meio ambiente e que também possam sustentar o consumo existente.

Na agro-indústria há uma elevada geração de resíduos orgânicos, por vezes estes resíduos não têm destinação adequada e que vise proporcionar a utilização de suas potencialidades, configurando-se, portanto como um problema ambiental. Os resíduos orgânicos acumulados na natureza são um perigo de contaminação e costumam atrair e proliferar vectores de doenças. Uma forma inteligente de gerir os resíduos orgânicos gerados na agro-indústria é usando-os na produção de biocombustíveis que são excelentes substitutos para os combustíveis fósseis pois são menos poluentes e a matéria-prima usada na sua produção é renovável.

Entre os resíduos gerados na agricultura encontra-se a biomassa da bananicultura. As condições de produção, industrialização e comercialização da banana resultam em grande quantidade de matéria vegetal, tanto em termos de resíduos acumulados quanto de frutos rejeitados. Além de contribuir para a redução de resíduos orgânicos no meio ambiente, a produção do bioetanol a partir da banana pode agregar valor à matriz produtiva da fruta, reduzindo assim o risco de perdas pelas oscilações do seu preço no mercado e também pode abrir uma nova modalidade de comercialização da banana.

1.3 OBJECTIVOS

1.3.1 OBJECTIVO GERAL

- Obter bioetanol a partir da polpa e da casca da banana.

1.3.2 OBJECTIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar os parâmetros físico-químicos (pH, °Brix e temperatura) para levar a cabo a fermentação;
- Obter um protótipo de bioetanol com uma pureza maior que 95%;
- Determinar a quantidade de polpa, casca verde e casca madura necessária para produzir 1 litro de bioetanol;
- Determinar os parâmetros físico-químicos do bioetanol obtido (pH, teor de álcool, massa específica e índice de acidez).

1.4 METODOLOGIA

Com vista a alcançar os objectivos definidos, a realização deste trabalho observou as seguintes etapas:

- Pesquisa bibliográfica e documental;
- Ensaio laboratoriais;
- Tratamento estatístico e organização dos dados experimentais;
- Tratamento, análise e discussão dos resultados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ETANOL

2.1.1 DEFINIÇÃO E PROPRIEDADES

Etanol, também chamado álcool etílico é um composto orgânico, oxigenado de fórmula molecular C_2H_5OH . É um líquido, incolor, volátil, totalmente miscível com água e outros líquidos orgânicos. Na tabela abaixo estão listadas as propriedades físico-químicas e termoquímicas do etanol.

Tabela 1-propriedades do etanol, fonte:Pubchem,2014

| | |
|---|------------------------|
| Aparência | Líquido claro |
| Densidade específica (20°C) | 0.79 g/cm ³ |
| Ponto de ebulição a 1 atm | 78°C |
| Densidade relativa de vapor | 1.6 |
| PH a 10g/l de H ₂ O (20°C) | 7 |
| Flash point | 13°C |
| Temperatura de auto-ignição | 363°C |
| Limite inferior de inflamabilidade | 3.5(% vol de ar) |
| Limite superior de inflamabilidade | 19(% vol de ar) |
| Ponto de fusão | -117°C |
| Densidade relativa em misturas vapor/Ar | 1.03 |
| Pressão de vapor (26°C) | 60mmHg |
| Viscosidade (20 °C) | 1.11 Cp |
| Pressão crítica | 63 atm |
| Temperatura crítica | 241 °C |
| Acidez | 15.9 pKa |
| Entalpia de vaporização | -235.3 KJ/mol |
| Entalpia de líquido | -277.6 KJ/mol |

2.1.2 APLICAÇÕES

O etanol está presente em vários sectores industriais pois tem inúmeras aplicações das quais podemos destacar as seguintes:

- É usado no fabrico de bebidas alcoólicas;
- É usado como solvente em perfumes, cosméticos, vernizes e tintas;
- É usado na indústria farmacêutica;
- É usado no fabrico de produtos de limpeza;
- É usado como combustível em veículos;
- É usado como aditivo na gasolina



Fonte: Vásquez (2007)

Figura 1-Aplicações do etanol. Fonte: Vásquez (2007)

2.1.3 CLASSIFICAÇÃO DO ETANOL

O etanol pode ser classificado de duas maneiras:

- Quanto ao teor alcoólico;
- Quanto ao tipo de biomassa usada na sua produção.

2.1.3.1 QUANTO AO TEOR ALCOÓLICO

Quanto ao teor alcoólico o etanol pode ser hidratado ou anidro.

Etanol hidratado- é uma mistura hidroalcoólica com teor alcoólico mínimo de 92.6%(INPM) de etanol.

Etanol anidro- é aquele no qual a quantidade de água é desprezível, contém uma composição de etanol maior que 99% em volume.

2.1.3.2 QUANTO AO TIPO DE BIOMASSA USADA NA SUA PRODUÇÃO

Quanto ao tipo de biomassa usada na sua produção o etanol pode ser de primeira geração (1G) ou de segunda geração (2G).

Etanol de primeira geração – é o etanol tradicional, produzido a partir da fermentação das moléculas de sacarose presentes cana-de-açúcar. Bactérias e fungos capazes de degradar as moléculas de sacarose são adicionados ao caldo da cana e produzem etanol, com a libertação de gás carbônico.

Etanol de segunda geração-é produzido a partir da fermentação de açúcares extraídos da celulose presente na palha e no bagaço da cana-de-açúcar, palha de milho, sorgo, madeira, palha de arroz, etc.

2.1.4 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO ETANOL

O etanol pode ser obtido através de processos químicos e bioquímicos.

2.1.4.1 PROCESSO QUÍMICO

Nesse processo o etanol é obtido através da via sintética usando um processo petroquímico ou carboquímico.

Processo petroquímico-consiste na hidratação do etileno (eteno) produzido nas refinarias de petróleo, esse processo pode ser representado pela seguinte reacção:



Processo carboquímico-consiste na redução do acetaldeído (etanal) que é obtido através da hidratação do acetileno (etino) que provém do carbureto (CaC_2).

O processo é representado pela seguinte reacção:



2.1.4.2 PROCESSO BIOQUÍMICO

No processo bioquímico o etanol é obtido pela fermentação de açúcares simples (carboidratos) presentes na biomassa vegetal.

2.1.5 MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DO ETANOL VIA FERMENTATIVA

Todos os vegetais que contenham hidratos de carbono passíveis de serem metabolizados pelo agente de fermentação alcoólica servem como matérias-primas para a produção do etanol.

As matérias-primas para a produção do etanol podem ser divididas em 3 grupos:

- Sacaríneas;
- Amiláceas;
- Celulósicas.

Matérias-primas sacaríneas- são aquelas que possuem em sua composição açúcares directamente fermentescíveis tais como sacarose, glicose e frutose. Ex: cana-de-açúcar e sorgo sacarino.

Matérias-primas amiláceas-são aquelas que contém em sua composição o amido; $(C_6H_{10}O_5)_n$. Essas matérias-primas sofrem fermentação somente após o desdobramento em açúcares fermentescíveis.

Fazem parte deste grupo de matérias-primas o milho, a mandioca, a batata-reno e a batata-doce.

Matérias-primas celulósicas-são todas aquelas que apresentam em sua composição a celulose e a hemicelulose.

Fazem parte deste grupo de matérias-primas a madeira, a banana e os resíduos agro-industriais (bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, palha de arroz, palha de cevada, casca de banana).

2.1.6 BIOETANOL COMO COMBUSTÍVEL

O bioetanol é combustível alternativo promissor para substituir os combustíveis fósseis e seus derivados, pode ser usado na sua forma pura em veículos especialmente adaptados conhecidos como **flex-fuel** ou pode ser usado misturado com a gasolina em qualquer motor. Os primeiros carros foram projectados para funcionar com etanol. No entanto, devido à descoberta de novos campos de petróleo, sua abundância e preços baixos no início do século XX, os motores foram modificados dando preferência aos

combustíveis à base de petróleo. Então, a gasolina tornou-se a principal opção de combustível para carros em todo o mundo (Potter, 2008).

O bioetanol não pode ser empregado de maneira pura em veículos comuns porque é agressivo para as suas partes plásticas, tem um poder calorífico inferior a gasolina mas por possuir um alto índice de octano é empregado principalmente para aumentar a octanagem da gasolina. As possibilidades energéticas do bioetanol não se limitam ao sector de transporte também pode ser usado para calefação e no âmbito doméstico.

Das vantagens do uso do bioetanol podemos destacar:

a) Por ser renovável e produzido localmente, o etanol permite diminuir a dependência de combustíveis fósseis, o que melhora a segurança energética dos países. A maioria dos países produtores de petróleo se encontram em zonas de alta instabilidade política como o oriente médio e a tendência dos preços dos combustíveis fósseis é continuar aumentando ou manter-se elevados;

b) O etanol, pode ser um oxigenante da gasolina, melhora sua octanagem de maneira considerável, o que ajuda a descontaminar as cidades e a reduzir os gases causadores do efeito de estufa;

c) Por ser um aditivo oxigenante, o etanol substitui os aditivos nocivos para a saúde humana como o chumbo e o éter metil terciário butílico (MTBE), os quais têm causado aumento da percentagem de pessoas afectadas por câncer (MTBE) e a diminuição da capacidade mental, especialmente em crianças (Chumbo);

d) O etanol actua como um anticongelante nos motores melhorando o arranque do motor no inverno e prevenindo o congelamento;

e) Permite o crescimento da mão-de-obra no campo e na indústria de transformação.

O uso do etanol também traz consigo certas desvantagens tais como:

a) O processo de obtenção do bioetanol é custoso (custa quase o dobro da produção da gasolina) por isso é pouco competitivo se comparado com os combustíveis tradicionais;

b) A velocidade do consumo do etano é 25% a 30% mais rápida do que da gasolina

c) O uso de produtos agrícolas para a sua produção pode fazer com que haja um aumento descontrolado no preço das matérias-primas;

- d)Potencializa a monocultura intensiva, o que pode causar a perda da biodiversidade e o pioneiro, sendo o primeiro produtor e exportador mundial de esgotamento do solo;
- e)Para que a sua produção seja possível, é necessário que grandes extensões de terra sejam desflorestadas.

2.1.7 PANORAMA MUNDIAL DO BIOETANOL

De acordo com as estatísticas internacionais, os Estados Unidos e o Brasil encabeçam a lista de principais países produtores de bioetanol a nível mundial, acumulando entre eles 77.3% da produção mundial total de biocombustíveis. O Brasil é pioneiro, sendo o primeiro produtor e exportador mundial de álcool carburante. 61% da produção mundial de etanol é usada como combustível seja como aditivo ou substituto do petróleo e seus derivados, cerca de 23% se destina à indústria processadora (cosméticos, farmacêutica, química, entre outras) e os restantes 16% são destinados a indústria de bebidas (Cadena agroindustrial,2004).

Os EUA produzem etanol de milho e são os maiores produtores do mundo com a produção de 50 bilhões de litros por ano (Canal bioenergia,2016). Nas usinas norte-americanas, na maioria dos casos o milho é moído até ser transformado em farinha, após este processo são adicionadas água e enzimas, assim sendo obtida uma pasta que passa por fermentação até gerar o álcool (Bioblog,2018). Na Alemanha, o etanol é produzido à base de beterraba açucareira e grãos de cereais, atingindo em 2013 uma produção aproximada de 852 milhões de litros de etanol (Nova cana,2014). Na França, o etanol é obtido a partir de milho, trigo e beterraba. A Alemanha e a França representam cerca de 50% da produção de toda União Europeia (Sorda et al., 2010). No Canadá a produção de etanol é quase exclusivamente baseada em grãos de cereais. Em 2009, o milho era a matéria-prima usada em 69 % da produção de etanol, enquanto o trigo contribuía com outros 30 % (Sorda et al., 2010). A China possui plantas industriais de etanol com o uso de grãos (milho, arroz e trigo) e tubérculos (mandioca). Em 2010, foram produzidos 1,95 bilhão de litros a partir de milho (aproximadamente 80 %), trigo e arroz, além de uma produção de etanol de mandioca estimada em 177,4 milhões de litros por ano (Usda, 2011).

Na figura 2 pode-se observar os dez maiores produtores de etanol para o ano de 2011.

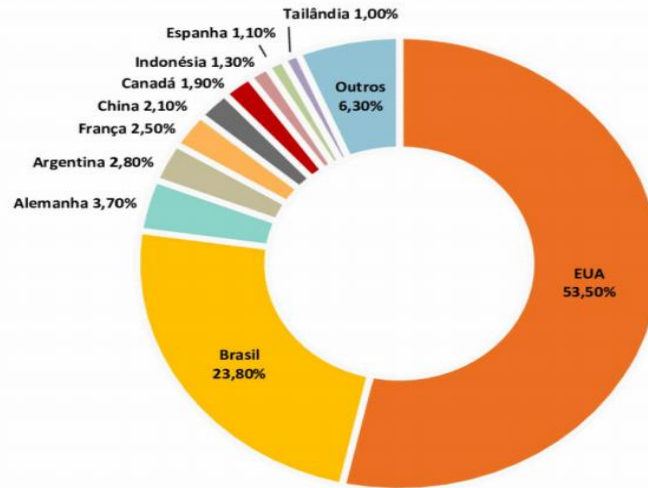


Figura 2-Os dez principais produtores mundiais de bioetanol,2011.Fonte:DCR,2012

2.1.8 PARÂMETROS DE QUALIDADE DO ETANOL

Os principais parâmetros que são para avaliar a qualidade do etanol são: a condutividade eléctrica, a massa específica, o índice de acidez, o pH e o grau alcoólico.

Conductividade eléctrica- é uma medida da capacidade de conduzir corrente eléctrica apresentada por um sistema contendo iões. É definida como o recíproco da resistividade, que é a capacidade de oposição a passagem da corrente eléctrica. A **unidade** de medida da condutividade é o siemens por metro (S/m).

Ao contrário do que ocorre nos condutores metálicos, nos quais a corrente eléctrica é transportada por electrões livres, o transporte de cargas nas soluções electrolíticas é realizado por iões. Todos os iões presentes na solução participam dessa e por essa razão, pode-se dizer que a condutividade eléctrica fornece uma informação global.

A condutividade varia com a concentração total de substâncias ionizadas dissolvidas nos combustíveis, com a mobilidade dos iões, com a sua valência e com as concentrações relativas de cada ião. A natureza do solvente também favorece a condutividade, pois solventes muito polares, como a água e álcoois, exaltam a ionização das substâncias dissolvidas. Outro factor muito importante na determinação da condutividade é a temperatura. Ao contrário da condutividade metálica, a condutividade electrolítica aumenta com a temperatura.

A determinação da condutividade do etanol visa avaliar a comprovação da qualidade de origem do combustível, verificando a contaminação da amostra pela adição de

água, ou de compostos iônicos solúveis ao combustível. O álcool é um condutor de electricidade, porém a água tem maior capacidade de conduzir a energia. Logo, quanto mais água, maior será a condutividade, comprovando a contaminação.

A condutividade no etanol combustível deve ser $500\mu\text{s}/\text{m}$, segundo as especificações da ANP. O instrumento usado para medir a condutividade eléctrica é o conductivímetro.

pH- o potencial hidrogénionico do bioetanol deve estar na faixa de 6 a 8, ou seja ligeiramente neutro.

Um pH ácido ou básico pode acarretar danos ao automóvel, como corrosão de peças metálicas e problemas no transporte e armazenamento.

Para a medição do pH pode ser usado um PH metro ou papel indicador de tornasol



Figura 3-Da esquerda para direita: Conductivímetro, Ph metro e papel indicador de tornasol. Fonte:SPLabor,2016.

Massa específica-é definida como a massa de uma substância contida em uma unidade de volume, sendo determinada pela razão entre a massa e o volume de uma substância à temperatura e pressão especificadas. A unidade da massa específica no sistema internacional é o Kg/m^3 .

A determinação da massa específica pode ser utilizada para avaliar a pureza de uma substância, já que é uma característica significativamente alterada com a presença de contaminantes. Esta propriedade é um importante indicador da qualidade para os combustíveis automotivos, no que se refere à estocagem, manuseio e combustão. A

massa específica é um dos parâmetros mais utilizados para o controle de qualidade do etanol hidratado, uma vez que está directamente relacionado ao teor de água contido no produto. O instrumento usado para medir a densidade de um líquido é o densímetro.

Índice de acidez- é a quantidade em miligramas de KOH e NaOH necessário para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 grama da amostra. Expressa em ácido acético, indica a quantidade de impurezas que dão o carácter ácido ao álcool; é medida por neutralização com solução diluída de soda cáustica, em presença do indicador fenolftaleína. O elevado índice de acidez no bioetanol prejudica a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão, e influencia na hidrólise do combustível e na oxidação causando corrosão dos componentes do motor. A resolução ANP n° 7/2011 (ANP,2011), estabelece o teor de acidez máximo de 30 mg/l.

Teor alcoólico-É um parâmetro importante pois está relacionado com a pureza do etanol combustível e a possíveis contaminações com água, hidrocarbonetos, metanol e álcoois superiores. O teor alcoólico do álcool etílico produzido é expresso em % álcool em peso (p/p) a 20°C (°INPM) ou em volume (v/v) a 20°C (°GL) e é obtido com auxílio da tabela que se encontra no final desse trabalho como anexo. O teor de álcool presente em um líquido pode ser medido por um aparelho chamado alcoolímetro.



Figura 4- Da esquerda para a direita: densímetro de escala colorida e alcoolímetro. Fonte: SPLabor, 2016

A condutividade eléctrica, a acidez total e o pH são indicativos do risco de corrosão e estão relacionados à presença de ácidos e outros contaminantes provenientes dos processos de fermentação e destilação.

2.2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A biomassa lignocelulósica tem como principais componentes a **celulose**, a **hemicelulose** e a **lignina**. A biomassa lignocelulósica representa a fracção mais expressiva da biomassa vegetal, sendo a maior fonte de compostos orgânicos da biosfera (Pinto, 2010). A celulose, hemicelulose e lignina, constituem em geral mais de 75% de material vegetal, e são constituídos por polímeros orgânicos de alto peso molecular (Abril & Navarro, 2012). A parede vegetal das biomassas lignocelulósicas é formada por fibras de celulose que estão envolvidas por uma rede de hemicelulose e embebidas por uma matriz de lignina que estão fortemente interligadas através de ligações covalentes ou não covalentes, como está representada na figura 5 (Sun et al., 2016). Essa estrutura complexa dificulta o acesso à celulose na parede celular, por isso, precisam de um pré-tratamento para modificar sua estrutura, composição química, o grau de polimerização, cristalinidade, superfície de contato e a capacidade de adsorção da enzima no material para superar essa recalcitrância e aumentar a digestão enzimática dos polissacarídeos (Maurya et al., 2015).

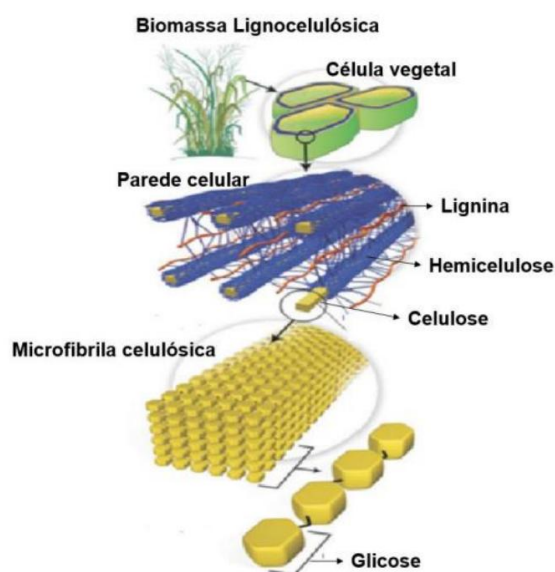


Figura 5 -Estrutura da parede celular de vegetais. Fonte: Santos et al., 2012.

2.2.1 CELULOSE

A **celulose** foi identificada pela primeira vez pelo químico francês Ansel Payen em 1838 que achou a celulose em várias plantas e determinou sua fórmula molecular ($C_6H_{10}O_5$) mediante análises elementares (De La Rosa,2015). É o principal constituinte da parede celular das biomassas vegetais (lignocelulósicas), é caracterizado por possuir uma cadeia longa e alto peso molecular. É uma das substâncias renováveis mais abundantes no globo terrestre, do ponto de vista actual se estima que a celulose representa cerca de $1.5 \cdot 10^{12}$ toneladas da produção anual de biomassa e se considera uma fonte quase inesgotável de matéria-prima (De La Rosa,2015). É um polímero linear de celobiose (dímero de glicose), conectados pela ligação glicosídica Beta (1-4), rígido e difícil de ser quebrado devido as orientações dos enlaces de hidrogénio. No processo de hidrólise a celulose é quebrada em moléculas de glicose.

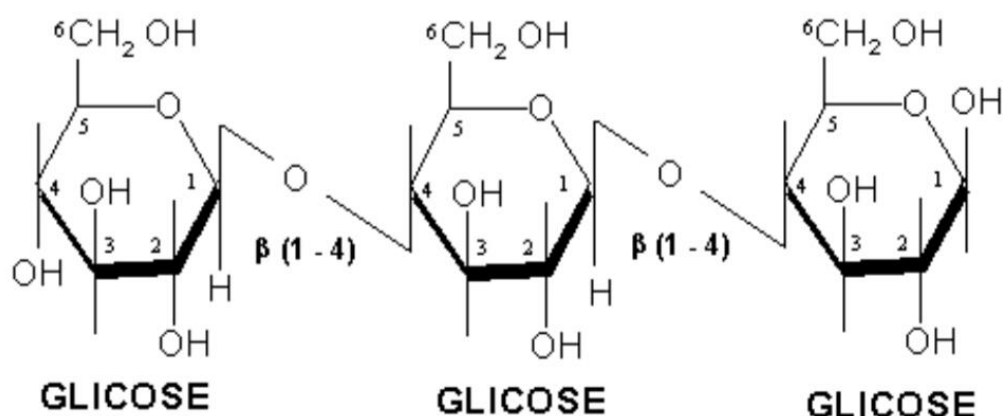


Figura 6-Estrutura da celulose. Fonte: (Lehninger,1995).

2.2.2 HEMICELULOSE

A **hemicelulose** é constituída por cadeias ramificadas de vários açucares tais como a xilose, arabinose, galactose, glicose e manose. Por possuir uma natureza amorfa e ramificada é muito mais fácil de ser hidrolisada do que a celulose pois a natureza amorfa e ramificada permite uma maior área de contacto. A hemicelulose serve de ligação entre a lignina e as fibras de celulose e dá toda a rigidez à rede de celulose, hemicelulose e lignina (Laureano, 2005). Essa fração pode ser convertida em açúcares monoméricos, principalmente xilose, em temperaturas abaixo de $200\text{ }^\circ\text{C}$ na presença

de ácidos diluídos. A estrutura da hemicelulose é mais similar a da celulose do que a lignina.

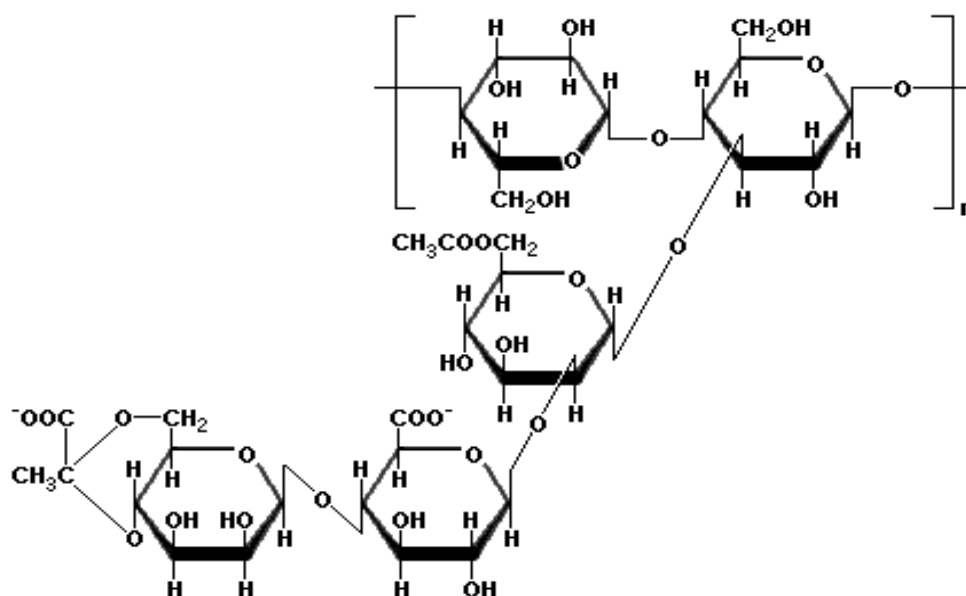


Figura 7-estrutura da hemicelulose. Fonte: (Calero,2011)

2.2.3 LIGNINA

A **lignina** é um polímero complexo de fenilpropano e grupos metoxílicos, uma substância polifenólica sem carboidratos que cobre as paredes celulares (Pinto,2010).

A lignina encontra grande aplicação no fabrico de adesivos, resinas fenol-formaldeídos, resinas epóxi e na indústria de papel. A estrutura da lignina não está relacionada a moléculas simples de açúcares e por causa disso ela não é pretendida para a produção do bioetanol por rotas fermentativas.

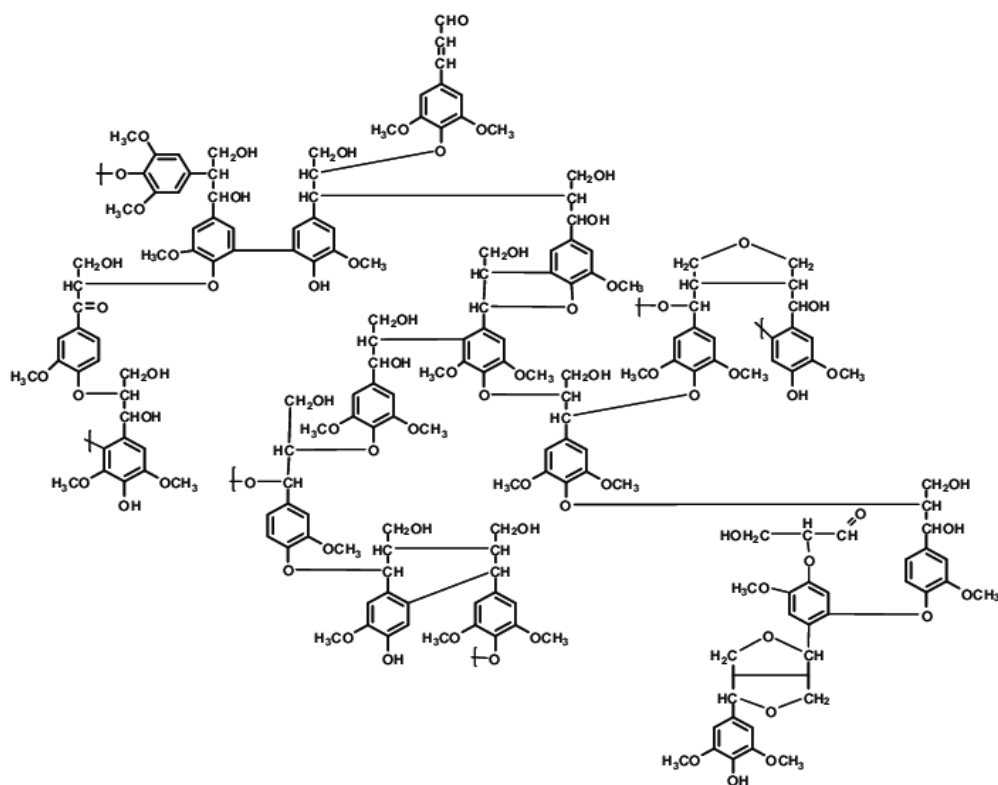


Figura 8-Estrutura da lignina. Fonte: (Researchgate,2018)

2.2.4 PERCENTAGENS DE CELULOSE,LIGNINA E HEMICELULOSE EM BIOMASSAS

A seguir, a tabela 2 apresenta as percentagens de lignina, celulose e hemicelulose em diferentes tipos de culturas. A quantidade de cada um desses componentes influencia na escolha do método para a conversão da biomassa lignocelulósica em biocombustíveis, tendo em vista que, dependendo do arranjo desses três componentes, o processo de quebra para a obtenção de açúcares fica mais complexo.

Tabela 2 – Percentual típico dos componentes de diferentes fontes de materiais lignocelulósico

Fonte: (Adaptado de Pinto, 2010)

| Biomassa lignocelulósica | % Celulose | % Hemicelulose | % Lignina |
|--------------------------|------------|----------------|-----------|
| Palha de cana | 40-44 | 30-32 | 22-25 |
| Bagaço de cana | 32-48 | 19-24 | 23-32 |
| Madeira dura | 43-47 | 25-35 | 16-24 |
| Madeira mole | 40-44 | 25-29 | 25-31 |

| | | | |
|--------------------|-------|-----------|-------|
| Talo de milho | 35 | 25 | 35 |
| Espiga de milho | 45 | 35 | 15 |
| Algodão | 95 | 2 | 0.3 |
| Palha de trigo | 30 | 50 | 15 |
| Sisal | 73.1 | 14,2 | 11 |
| Palha de arroz | 43.3 | 26,4 | 16.3 |
| Forragem de milho | 38-40 | 28 | 7-21 |
| Fibra de coco | 36-43 | 0.15-0.25 | 41-45 |
| Fibra de bananeira | 60-65 | 6-8 | 5-10 |
| Palha de cevada | 31-45 | 27-38 | 14-19 |

2.3 BANANA COMO MATÉRIA-PRIMA PARA A PRODUÇÃO DO ETANOL

Entre os resíduos gerados na agricultura encontra-se a biomassa da bananicultura. As condições de produção, industrialização e comercialização da banana resultam em grande quantidade de matéria vegetal, tanto em termos de resíduos acumulados quanto de frutos rejeitados. No beneficiamento da banana a casca é o resíduo de maior volume, na maioria das vezes elas não têm uma destinação específica e são acumuladas na natureza e conseqüentemente se tornam em um problema ambiental. A casca de banana pode ser usada como uma alternativa ao material açucarado que actualmente é usado como matéria-prima para a produção do etanol (mosto da cana-de-açúcar). A casca de banana é vantajosa pois provém de uma fonte renovável, o seu uso para a produção do etanol não compete com a agricultura voltada para a alimentação humana e animal, é encontrada em abundância e a baixo custo.

A produção de bioetanol a partir da biomassa da bananicultura torna-se um processo bastante atraente. Além de permitir a criação de uma fonte alternativa e renovável de energia e de contribuir com a redução de resíduos no meio ambiente, a geração de energia pode agregar valor à matriz produtiva da fruta reduzindo assim o risco de perdas provocadas pelas oscilações do seu preço no mercado (Souza et al., 2012). De acordo com (Moura et al. 2020) levando em consideração a quantidade de resíduo agroindustrial gerada proveniente da bananicultura, é de grande importância ambiental buscar formas para destiná-lo e aproveitá-lo. Uma das possibilidades, por exemplo, é o aproveitamento dessa biomassa para obtenção de etanol, acarretando em

uma melhoria da qualidade ambiental, impedindo que a mesma seja descartada em aterros sanitários, não causando nenhum malefício à sociedade.

A produção de álcool proveniente da cana-de-açúcar apresenta uma série de vantagens em relação a banana, como por exemplo, maior produção por área cultivada, maior eficiência do processo e maior velocidade de fermentação. Entretanto, a cultura da cana-de-açúcar possui um período de entressafra maior do que da banana, durante esse período de ócio que pode durar de 4 a 6 meses, as usinas ficam sem produção, a mão-de-obra torna-se parcialmente inactiva e o preço do etanol no mercado sofre um aumento. A banana pode ser usada como matéria-prima complementar para a produção do etanol durante o período da entressafra da cana-de-açúcar, o período de ócio da banana é tão curto que permite que a fruta seja produzida durante o ano inteiro, e isso seria benéfico para a produção do etanol pois ocorreria sem interrupções.

2.4 ETAPAS DA PRODUÇÃO DO BIOETANOL LIGNOCELULÓSICO

Geralmente a produção do bioetanol de segunda geração é realizada em 3 etapas:

- Obtenção de uma solução de açúcares fermentáveis;
- Fermentação dos açúcares em etanol;
- Separação e purificação do etanol.

A obtenção de uma solução de açúcares fermentescíveis é feita através de pré-tratamento da biomassa e hidrólise ácida/enzimática. A separação e purificação é feita por destilação e desidratação respectivamente.

Na Figura 9 estão representadas as rotas tecnológicas para produção de etanol.

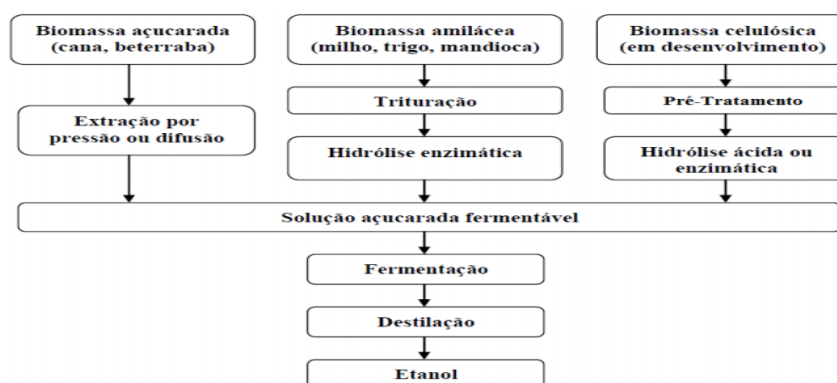


Figura 9-Rotas tecnológicas para produção de bioetanol. FONTE: Silva,2010

As principais etapas do processo de produção de bioetanol são pré-tratamento, hidrólise e a fermentação (Figura 10).

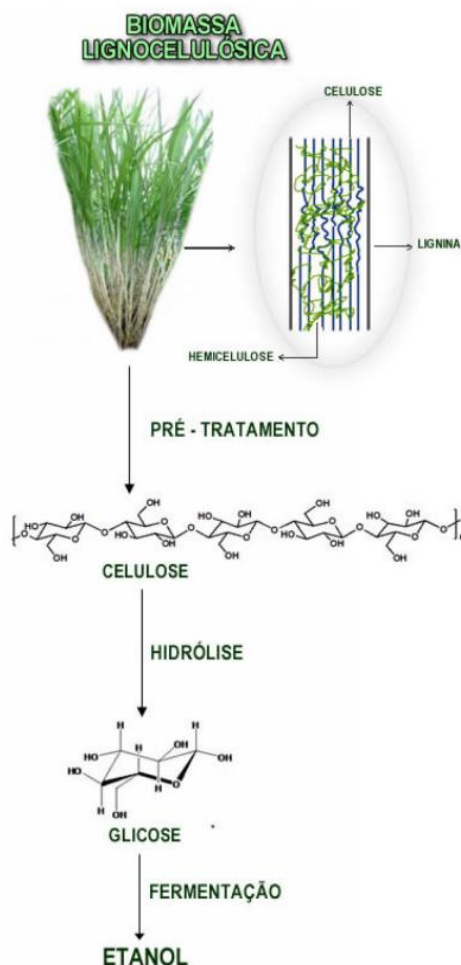


Figura 10-Representação esquemática da produção de bioetanol a partir de biomassa lignocelulósica. Fonte: Pinto (2010)

2.4.1 PRÉ-TRATAMENTO

O pré-tratamento consiste na separação dos componentes da biomassa lignocelulósica, ou seja, remoção da lignina e da hemicelulose de modo a aumentar a exposição das fibras da celulose facilitando a acção de agentes enzimáticos ou ácidos. Os principais objectivos do pré-tratamento são:

- reduzir o grau de cristalinidade da celulose;
- aumentar a área superficial da biomassa;
- reduzir o conteúdo de lignina presente nas paredes celulares da biomassa;
- minimizar a formação de compostos inibidores da hidrólise e fermentação.

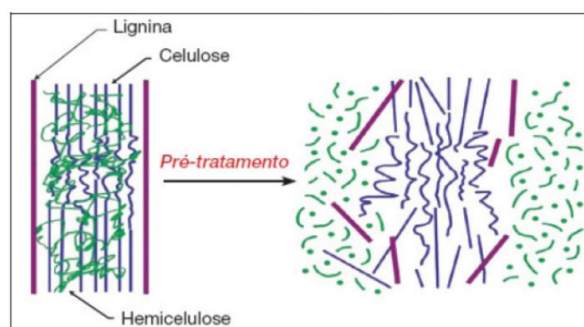


Figura 11-Efeito do pré-tratamento numa biomassa lignocelulósica.

Fonte: Pinto (2010).

A literatura actual descreve vários tipos de pré-tratamento que podem ser classificados em físicos, químicos e biológicos.

Pré-tratamento físico- consiste em reduzir o tamanho das partículas de modo a aumentar a superfície de hidrólise. Exemplos: trituração, moagem, etc.

Pré-tratamento químico- modifica a estrutura química da matéria mediante uso de componentes químicos, ácidos e bases. Exemplos: hidrólise ácida, explosão com amoníaco, hidrólise alcalina, etc.

Pré-tratamento biológico-consiste em utilizar fungos para modificar a composição química da matéria.

Na tabela estão detalhados diversos tipos de pré-tratamento que podem ser aplicados a biomassa lignocelulósica.

Tabela 3-Tipos de Pré-tratamento e seus rendimentos.

Fonte: (Adaptado de Hamelinck et al., 2005)

| PROCESSO | DESCRIÇÃO | TEMPO DE REACÇÃO | RENDIMENTO EM AÇÚCARES |
|--------------------|--|------------------|------------------------|
| FÍSICOS | | | |
| Explosão com vapor | A biomassa triturada é tratada com vapor (saturado, 160°C-260°C) seguido de uma rápida descompressão | 1-10 min | 45%-65% |
| Termoidrólise | Utiliza água quente | 30 min | 88%-98% |

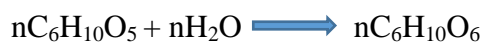
| | | | |
|--------------------|--|-----------|---------|
| | a alta pressão (pressões acima do ponto de saturação) para hidrolisar a hemicelulose | | |
| QUÍMICOS | | | |
| Hidrólise ácida | Por meio do uso de ácidos sulfúrico, clorídrico, ou nítrico, concentrados ou diluídos | 2- 10 min | 75%-90% |
| Hidrólise alcalina | Pelo uso de bases, como hidróxidos de sódio ou cálcio | 2 min | 60%-75% |
| Organosolv | Uma mistura de um solvente orgânico (metanol, bioálcool, e acetona, por exemplo) com um catalisador ácido (H ₂ SO ₄ , HCl) é usada para quebrar as ligações internas da lignina e da hemicelulose | 40-60 min | 70%-80% |
| Biológicos | Utilização de fungos para solubilizar a lignina. Geralmente, é utilizado em | | |

| | | | |
|------------------------------|---|-----------|---------|
| | combinação com outros processos | | |
| COMBINADOS | | | |
| Explosão de vapor catalisada | Adição de H ₂ SO ₄ (ou SO ₄) ou CO ₂ na explosão de vapor pode aumentar a eficiência da hidrólise enzimática, diminuir a produção de compostos inibidores e promover uma remoção mais completa da hemicelulose | 1 - 4 min | 88% |
| Ammonia fiber explosion | Exposição à amônia líquida a alta temperatura e pressão por um curto período de tempo, seguida de uma rápida descompressão | | 50%-90% |
| Explosão de CO ₂ | Similar à explosão de vapor | | 75% |

2.4.2 HIDRÓLISE ÁCIDA

Essa etapa é caracterizada pelo uso de ácidos para transformação da celulose em açúcares.

Esse processo pode ser representado pela seguinte reacção:



Existem 2 tipos de hidrólise ácida: hidrólise com ácidos diluídos e hidrólise com ácidos concentrados. Na **hidrólise com ácidos concentrados** ocorre a quebra da hemicelulose e celulose presentes na biomassa, o processo ocorre a temperaturas próximas a temperatura ambiente usando ácidos fortes como H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , etc.

Nessa hidrólise a biomassa deve ser seca previamente, com vista na obtenção de um teor de humidade de 10%, para evitar a diluição do ácido no estágio da hidrólise (Coral, 2009).

Na **hidrólise com ácidos diluídos**, o H_2SO_4 é misturado à biomassa para hidrolisar a hemicelulose a temperaturas de trabalho bastante elevadas. Nessa hidrólise, a primeira reacção hidrolisa a celulose para glicose, enquanto a segunda transforma os açúcares em outras substâncias químicas.

2.4.3 FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA

A fermentação alcoólica ou fermentação etílica é um processo biológico no qual microorganismos transformam na ausência de oxigénio os açúcares em etanol e dióxido de carbono. Um dos microorganismos mais eficientes para a produção do bioetanol é a levedura *sacharomyces cerevisiae*, levedura esta que também é empregada na produção de pães e bebidas alcoólicas. A *sacharomyces cerevisiae* consegue possibilitar uma alta produção de bioetanol a partir de hexoses e possui uma alta tolerância ao bioetanol e outros compostos inibidores nos hidrolisados ácidos de biomassa lignocelulósica. A superpopulação de leveduras deve ser tratada e alimentada em condições de temperatura e pH convenientes de forma a minimizar a síntese de outros produtos que não sejam o álcool e o dióxido de carbono.

2.4.3.1 FACTORES QUE AFECTAM A FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA

Entre os factores que afectam a fermentação alcoólica podem ser citados os seguintes: a temperatura, o pH, a concentração de açúcares e a escolha do microorganismo fermentador.

Temperatura

O controlo da temperatura é um factor de grande importância durante o processo de fermentação, pois a levedura tem um regime de funcionamento em um intervalo de temperatura óptimo, as leveduras são seres mesófilos, ou seja, se forem expostas a uma temperatura superior a 55°C durante 5 minutos elas enfraquecem e morrem, se forem expostas a temperaturas inferiores a 25°C diminuem a sua actividade (Carlos,2006).

A actividade de conversão de açúcares em etanol aumenta à medida que a temperatura do mosto aumenta, porém pode também propiciar o desenvolvimento de contaminação bacteriana (Lima et al.2011).

A maioria das leveduras funciona melhor entre temperaturas de 25°C a 30°C. Além de causar a morte das leveduras as temperaturas altas podem criar condições para o surgimento de outros microorganismos e ocasionar perdas de álcool por evaporação.

pH

É um factor importante na fermentação devido a sua importância no controle da contaminação bacteriana como também no efeito do crescimento das leveduras, na velocidade da fermentação e no rendimento do etanol. As leveduras são afectadas pelo ambiente, seja ele alcalino ou ácido. O pH baixo inibe o crescimento de bactérias contaminante sem prejudicar o desenvolvimento das leveduras, no processo de fermentação alcoólica o valor de pH deve estar na faixa de 3 a 6 (Carpenter,1988).

Os processos industriais procuram manter os níveis óptimos de acidez usualmente mediante o uso de soluções tampão.

CONCENTRAÇÃO DE AÇUCARES

A concentração de açúcares deve ser mantida em níveis baixos de modo a facilitar a multiplicação inicial das leveduras. De 10° Brix a 18°Brix de concentração de açúcar é um intervalo satisfatório, o emprego de concentrações demasiado altas de açúcar inibe o crescimento das leveduras (Betancourt,2011).

MICRO-ORGANISMO FERMENTADOR

O êxito ou fracasso de um processo fermentativo depende bastante do microorganismo utilizado, a escolha do micro-organismo deve ter em conta aspectos gerais tais como:

- Deve ser de fácil conservação por largos períodos de tempo, sem perda das suas características particulares;
- A velocidade de crescimento deve ser alta;
- A cepa deve estar livre de contaminantes;
- Deve ser de fácil conservação por largos períodos de tempo, sem perda das suas características particulares.

2.4.3.2 AGENTES DA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA

Os agentes que são usados na obtenção do álcool etílico por via fermentativa são as leveduras e as bactérias. As bactérias são tidas como capazes de produzir etanol, mas, economicamente, as leveduras ainda são os agentes largamente utilizados. As leveduras são agentes biológicos activos responsáveis pela fermentação alcoólica e, por isso, a escolha da linhagem apropriada é de importância fundamental para o êxito da fermentação. São definidas como fungos especializados, monocelulares e descloro filados. São microorganismos pertencentes ao Reino Fungi. Do aspecto das exigências nutricionais esse grupo situa-se entre aquele que se desenvolve em substratos mais simples, constituídos por fontes de carbono e sais minerais, e aquele que exige meios mais complexos (Menezes, 1980). As leveduras mais utilizadas para o processo de fermentação etílica são do gênero *sacharomyces*. Esse gênero apresenta várias linhagens que são consideradas seguras e capazes de produzir metabolitos primários tais como o etanol e dióxido de carbono.

As bactérias são organismos unicelulares, procarióticos, que podem ser encontrados na forma isolada ou em colônias e pertencem ao reino Monera. São micro-organismos sem núcleo celular verdadeiro. As bactérias mais utilizadas para o processo de fermentação etanólica são do gênero *Zymomonas*. As bactérias do gênero *Zymomonas* possuem mecanismos de adaptação para crescer em presença de etanol. Esses mecanismos incluem a alteração da composição da sua membrana lipídica, evitando assim a penetração de etanol no interior da célula, aumentando-se as propriedades da barreira hidrofóbica e diminuindo a perda de material intracelular (Schmidt et al., 1986).

2.4.3.3 SACHAROMYCES CEREVISIAE

A levedura *sacharomyces cerevisiae* é um fungo unicelular, a ausência de patogenicidade permite a sua manipulação com as mínimas precauções. É um microorganismo fácil de manipular, recuperar, não é exigente quanto ao seu cultivo, e não é de alto custo. Essa levedura é usada por excelência para a obtenção do etanol pois produz baixos níveis de subprodutos, é capaz de funcionar num meio com altas concentrações de açúcares, apresenta alta viabilidade para ser reciclado e é tolerante a grandes quantidades de etanol. Além de ser usado na produção do etanol esse microorganismo também é empregado nas indústrias de produção de cerveja, pão e vinho.

2.4.3.4 ZYMOMONAS MOBILIS

Zymomonas mobilis é uma bactéria Gram-negativa, não patogênica que engloba apenas uma espécie, dividida em duas subespécies: *Zymomonas mobilis* subespécie *mobilis* e *Zymomonas mobilis* subespécie *pomaceae* (Swings&De Ley,1997). O crescimento celular ocorre na faixa de pH variando de 3,5 a 7,5, embora a faixa ótima seja entre 5 a 7. Muitas linhagens crescem a pH 3,5 e 4, igualmente como ocorre com as bactérias acéticas, que apresentam habilidade de crescimento em valores de pH entre 4 e 4,5 (Swings & De Ley, 1977). As bactérias do gênero *Zymomonas* possuem mecanismos de adaptação para crescer em presença de etanol. Esses mecanismos incluem a alteração da composição da sua membrana lipídica, evitando assim a penetração de etanol no interior da célula, aumentando-se as propriedades da barreira hidrofóbica e diminuindo a perda de material intracelular (Swings & De Ley, 11977).

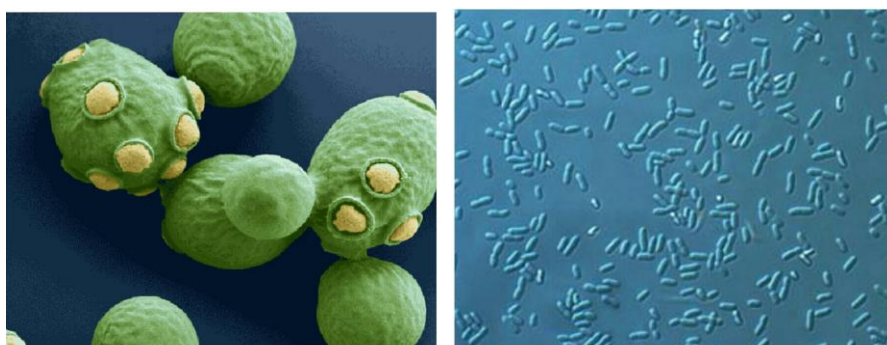


Figura 12-Da esquerda para direita: levedura *sacharomyces cerevisiae*, Fonte: Univittá Saúde Animal, 2012 e bactéria *Zymomonas mobilis*, Fonte: Pappas,2010,

2.4.3.5 FASES DA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA

A fermentação alcoólica se divide em três fases: fase preliminar, fase tumultuosa e fase complementar.

A **fase preliminar** inicia-se, quando o substrato é acrescentado junto às células.

Nesta fase, a multiplicação celular é intensa, e o açúcar consumido é usado na reprodução. Caracteriza-se por uma pequena elevação da temperatura e baixo desprendimento de CO₂, cuja duração depende das características do sistema de fermentação, e pode ser reduzida quando se emprega elevada concentração de células ou pela adição de células em um meio nutricionalmente mais rico que o original.

Conforme (Venturini,2010), a **fase tumultuosa** se inicia com o desprendimento intenso de dióxido de carbono, que faz com que o mosto se agite como em ebulição, formando espuma. Durante esta fase há aumento da temperatura que é corrigida através de trocadores de calor. A duração desta fase é evidenciada pela diminuição do desprendimento de CO₂. Na **fase complementar**, o desprendimento de gás carbônico diminui sensivelmente, a temperatura baixa e há redução abrupta no teor de açúcares do meio.

2.4.3.6 MECANISMO DA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA

A principal via metabólica envolvida na produção do etanol em leveduras é a via glicolítica: umas sequências de reacções catalisadas por enzimas, em que para cada molécula de glicose metabolizada, duas moléculas de piruvato são produzidas. Posteriormente o piruvato é reduzido a etanol com a libertação de CO₂.

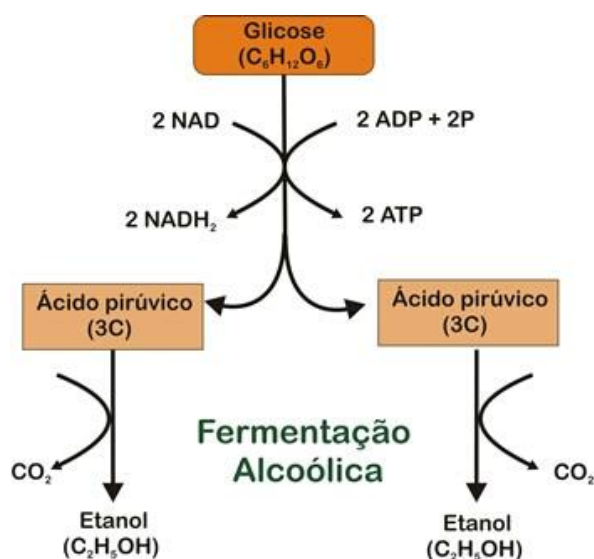


Figura 13 -Mecanismo da fermentação alcoólica. Fonte: SóBiologia,2015

2.4.4 DESTILAÇÃO

Após a etapa de fermentação, ou seja, após a obtenção do etanol mais impurezas, é chegada a última etapa de produção, a destilação. Segundo Venturini (2001), neste processo, em colunas de destilação é colocado o líquido, nos quais o mesmo é aquecido até que evapore. Então o vapor é condensado, voltando estado inicial, líquido, obtendo-se o etanol. O etanol obtido possui um grau alcoólico de 96%, ou seja, é um etanol hidratado. A destilação é uma operação de separação de misturas líquidas baseada no equilíbrio de fases e utiliza o calor como agente separador. Se baseia na diferença das pressões de vapor (pontos de ebulição) dos componentes da mistura. Os compostos mais voláteis como o álcool evaporam e se concentram na fase de vapor. O processo de destilação é fundamental para purificar o etanol produzido na fermentação. Os processos de destilação convencionais não conseguem separar na totalidade a mistura Etanol-Água, pois ela apresenta um ponto azeotrópico de 96% de etanol.

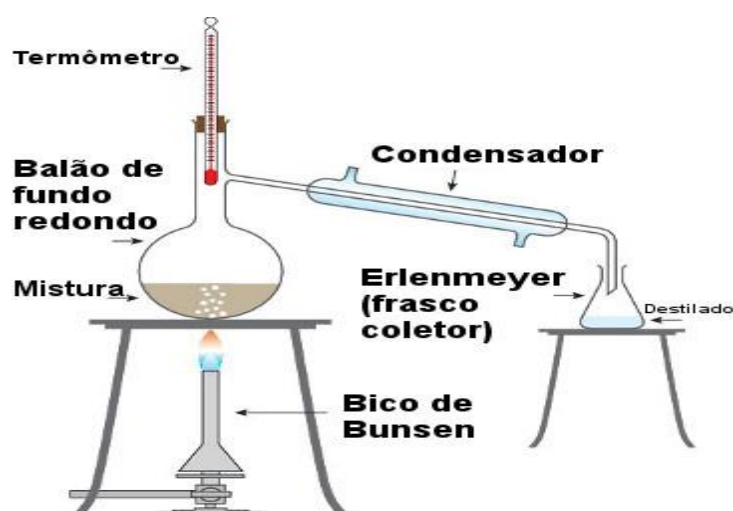


Figura 14-Representação do processo de destilação simples.

FONTE:BrasilEscola,2016.

2.4.3.8 FLUXOGRAMAS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIOETANOL A PARTIR DA POLPA E DAS CASCAS DE BANANA

A Produção de bioetanol a partir da polpa de banana dispensa a etapa de hidrólise ácida.

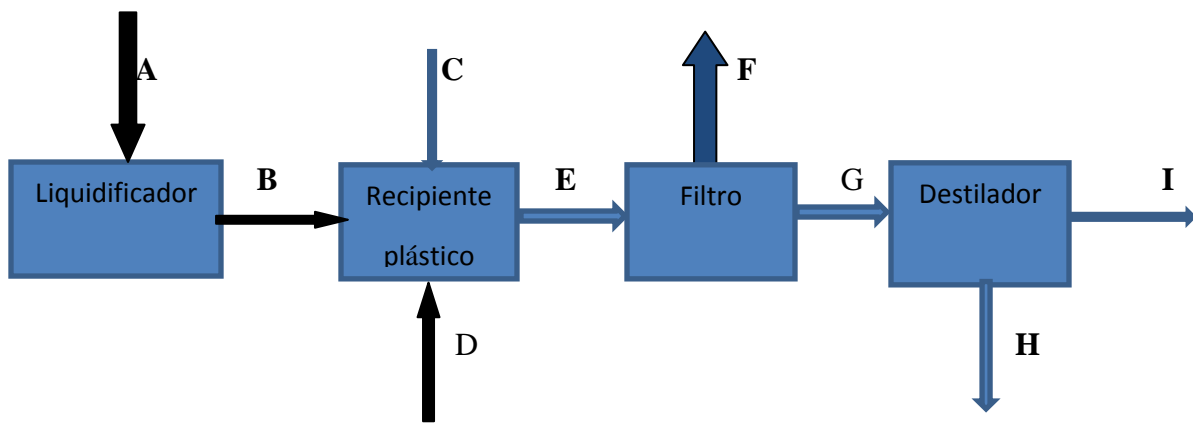


Figura 15 – Fluxograma da produção de bioetanol a partir da polpa de banana.

LEGENDA

- | | |
|--------------------|-----------------------------|
| A-Polpa de banana | B-Polpa de banana triturada |
| C-Água destilada | D-Levedura |
| E-mosto fermentado | F-Sólidos |
| G-Mosto filtrado | |
| H-Água | |
| I-Bioetanol | |

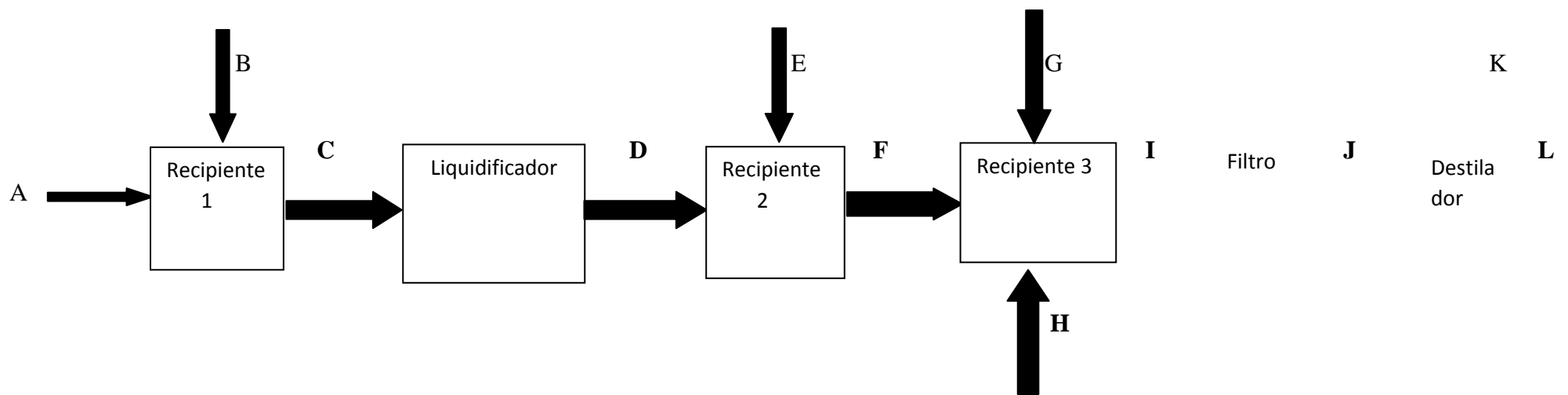


Figura 16-Fluxograma da produção de bioetanol a partir das cascas de banana.

LEGENDA

- | | |
|---|--------------------|
| A-Casca de banana | G-Água destilada |
| B-Água a 100°C | H-Levedura |
| C-Casca de banana pré-tratada | I-Mosto fermentado |
| D-Casca de banana pré-tratada e triturada | J-Mosto filtrado |
| E-Solução de H ₂ SO ₄ | K-Água |
| F-Casca de banana hidrolisada | L-Bioetanol |

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 PRÉ-TRATAMENTO

Materiais e equipamentos:

- 1 Faca
- 1 Panela
- 1 Liquidificador
- 1 Régua
- 1 Fogão
- Balança analítica
- 1 Bandeja
- Fracos de vidro esterilizados

Procedimento

Com auxílio de uma faca, corta-se as polpas e as cascas de banana em pedaços menores que 3cm. De seguida coloca-se as cascas dentro de uma panela de aluminio com água a 100°C durante 20 minutos. Em um liquidificador tritura-se as cascas de banana fervidas e as polpas enfatiadas durante 3 minutos e coloca-se as amostras em frascos de vidro previamente esterilizados.



Figura 17- Casca de banana após o pré-tratamento

3.2 HIDRÓLISE ÁCIDA

Materiais e equipamentos:

- 4 Frascos erlenmeyers de 250 ml
- Balança analítica
- Estufa de aquecimento

Reagentes:

- Água destilada
- Solução de H_2SO_4 5%

Procedimento

Em cada frasco erlenmeyer adiciona-se 10 ml de solução de H_2SO_4 5% para cada 100g de substrato (casca de banana), posteriormente introduz-se cada frasco erlenmeyer na estufa de aquecimento durante 15 minutos a uma temperatura de 120 °C. Em dois frascos erlenmeyer usa-se como substrato a casca de banana madura e nos outros frascos usa-se a casca de banana verde.



Figura 18 -Cascas de banana após a hidrólise ácida.

3.3 PREPARAÇÃO DOS MOSTOS DE FERMENTAÇÃO

Materiais e equipamentos:

- Balança analítica
- 1 proveta
- 8 garrafas plásticas de 3 litros

Reagentes:

- Água destilada
- Levedura *Sacharomyces cerevisiae*

Procedimento

Em 6 garrafas plásticas de 3 litros previamente esterilizadas adiciona-se polpa de banana triturada, água destilada e levedura segundo as quantidades expressas na tabela abaixo.

Tabela 4-Preparação dos mostos da polpa de banana.

| TRATAMENTO | POLPA (g) | ÁGUA DESTILADA (ml) | LEVEDURA (g) |
|------------------------|-----------|---------------------------|-----------------|
| Garrafa 1,garrafa 2 | 1000 | 500 | 10 |
| Garrafa 3,Garrafa 4 | 1000 | 1000 | 10 |
| Garrafa 5,Garrafa 6 | 1000 | 1500 | 10 |

Em 2 garrafas plásticas de 3 litros previamente esterilizadas adiciona-se casca de banana triturada e hidrolisada, água destilada e levedura segundo as quantidades expressas na tabela abaixo.

Tabela 5-Preparação dos mostos das cascas de banana.

| SUBSTRATO | CASCA (g) | ÁGUA DESTILADA (ml) | LEVEDURA (g) |
|-----------|-----------|---------------------------|-----------------|
|-----------|-----------|---------------------------|-----------------|

| | | | |
|------------------------|------|-----|----|
| Casca de banana verde | 1000 | 500 | 10 |
| Casca de banana madura | 1000 | 500 | 10 |

3.4 FERMENTAÇÃO

Materiais e equipamentos:

- 2 Garrafas plásticas de 5 litros
- 1 Faca
- 8 Mangueiras plásticas

Procedimento

Adiciona-se 3 litros de água destilada na garrafa de 5 litros previamente esterilizada. Posteriormente com auxílio de uma faca inox, faz-se 8 furos na tampa da garrafa de 5 litros e um furo em cada uma das tampas das 8 garrafas de 3 litros que contém o substrato, a levedura e água destilada. De seguida conecta-se uma mangueira plástica entre os furos das garrafas de 3 litros e a de 5 litros, posiciona-se as mangueiras nas garrafas plásticas de modo a impedir a entrada de ar no interior delas.



Figura 19-Fermentação da biomassa lignocelulósica

3.5 FILTRAÇÃO

Materiais e equipamentos:

- papel de filtro
- filtro à vácuo
- Fracos de vidros

Procedimento

Com auxílio de um papel de filtro e um filtro à vácuo, faz-se a separação do mosto fermentado, em seguida deixa-se o filtrado dentro de uma garrafa plástica por 24h de modo que este possa decantar.



Figura 20-filtração do mosto fermentado.

3.6 DESTILAÇÃO

Materiais e equipamentos:

- chapa de aquecimento
- Balão de destilação de fundo redondo
- condensador
- Mufla
- garra

-termómetro

-1 Frasco erlenmeyer

Procedimento

Adiciona-se a solução filtrada no balão de fundo redondo até preencher metade da sua capacidade, não se deve preencher mais do que a metade da capacidade do balão para evitar a ocorrência de uma ebulição turbulenta. Em seguida coloca-se uma rolha na abertura superior do balão e outra rolha na abertura lateral, conecta-se o termómetro na rolha superior e o condensador na rolha lateral estando o balão sobre uma chapa de aquecimento. Posteriormente liga-se a chapa de aquecimento, abre-se a torneira e se espera até que o álcool presente na mistura entre em ebulição e se recolhe o destilado num frasco erlenmeyer.

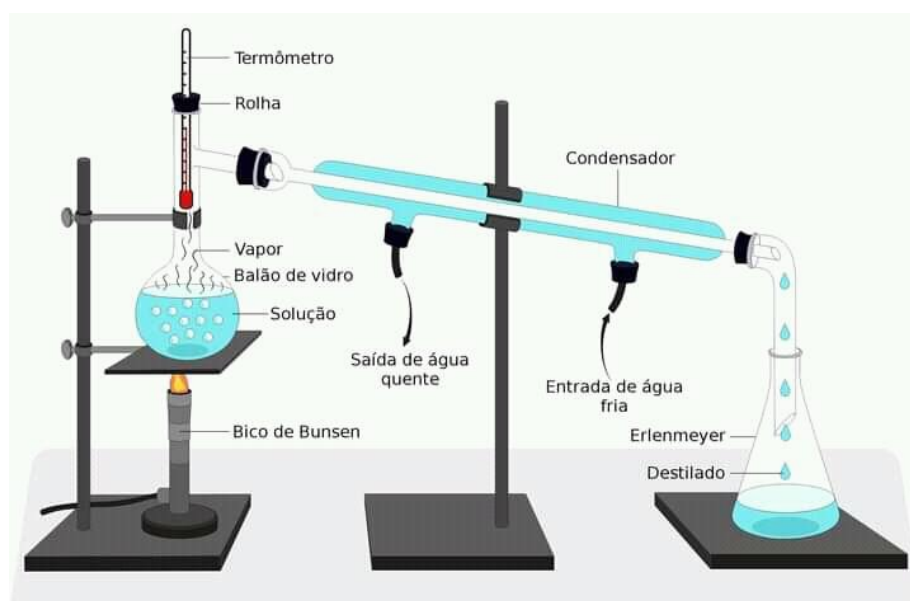


Figura 21-Representação do processo de destilação simples. Fonte: Infoescola, 2016.

3.7 DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA E DO TEOR DE ÁLCOOL

Materiais e equipamentos:

-termómetro

-densímetro

-proveta

Procedimento

Preenche-se a proveta com o bioetanol obtido no processo de destilação e introduz-se o termômetro para a leitura da temperatura. Em seguida introduz-se na amostra um densímetro previamente limpo e seco e deixa-se de modo a permitir a sua flutuação livre. Aguarda-se alguns minutos para garantir estabilidade térmica e posição de equilíbrio. Após isso procede-se a leitura da massa específica e da temperatura da amostra. Tendo a temperatura e a densidade da amostra consulta-se a tabela alcoométrica e determina-se o teor de álcool presente na amostra.

3.8 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ

Materiais e equipamentos:

-1 Frasco erlenmeyer

-Bureta

-Balança analítica

Reagentes:

-Solução de NaOH 0.1 N

-Solução do indicador fenolftaleína a 1%

-Água destilada

Procedimento

Em um erlenmeyer adiciona-se 50 ml da amostra de bioetanol, 50 ml de água destilada e 4 gotas da solução de indicador fenolftaleína a 1% e preenche-se a bureta com a solução de NaOH 0.1 N. De seguida homogeneiza-se o conteúdo no erlenmeyer e titula-se com a solução de NaOH presente na bureta até o momento da viragem do indicador. Anota-se o volume da solução de NaOH gasto. Posteriormente determina-se a acidez pela seguinte fórmula:

$$\text{Acidez} = \frac{V \cdot N \cdot f}{P}$$

Onde:

V-Volume da solução de NaOH gasto na titulação

f-factor de correção de NaOH, geralmente $f=1.038$

P-massa ou volume da amostra usada na titulação

N- Concentração em normalidade da solução de NaOH

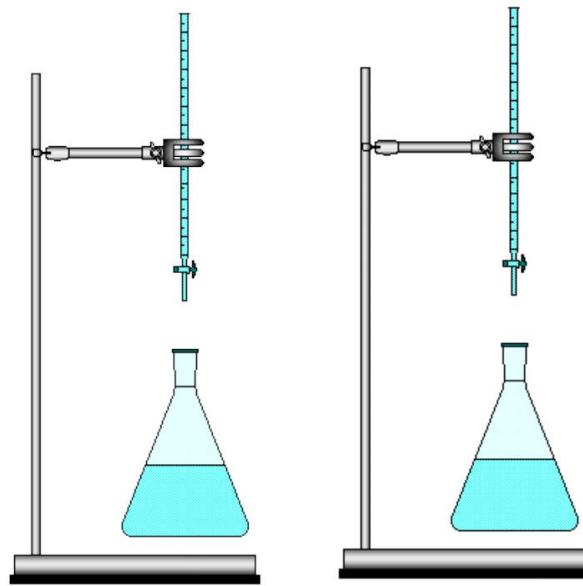


Figura 22 -Representação do método titulométrico. Fonte: Splabor, 2016.

3.9 DETERMINAÇÃO DO °BRIX E pH

Materiais e equipamentos:

- Refractômetro
- Pipeta
- Papel indicador de tornasol.

Procedimento

Com auxílio de uma pipeta introduz-se algumas gotas da amostra na lente do refractômetro e anota-se o valor do seu °Brix. Para a medida do pH mergulha-se o papel indicador de tornasol no interior da amostra, agita-se o papel indicador e faz-se a leitura do valor do PH seguindo as faixas determinadas pelas cores.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICOS INICIAIS DAS AMOSTRAS

Analisou-se os parâmetros físico-químicos tais como °Brix e pH tanto para a polpa como para as cascas de banana. Os resultados se encontram detalhados na tabela abaixo.

Tabela 6-Propriedades físico-químicas iniciais das amostras

| | °Brix | pH |
|------------------------|-------|----|
| Polpa da banana | 22 | 4 |
| Casca da banana madura | 2.4 | 6 |
| Casca da banana verde | 2.1 | 5 |

4.1.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS INICIAIS DOS MOSTOS DA POLPA DE BANANA

Após preparar-se os mostos da polpa de banana (Polpa de banana triturada + Água-destilada + levedura), mediu-se o °Brix e o PH de cada um dos tratamentos. Os resultados estão detalhados na tabela 7.

Tabela 7 -Propriedades físico-químicas dos mostos da polpa de banana.

| Parâmetros | Garrafa 1 | Garrafa 2 | Garrafa 3 | Garrafa 4 | Garrafa 5 | Garrafa 6 |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Diluição (polpa:Água destilada) | 1:0.5 | 1:0.5 | 1:1 | 1:1 | 1:1.5 | 1:1.5 |
| °Brix | 14 | 14 | 10 | 10 | 8 | 8 |
| Ph | 5 | 5 | 5.5 | 5.5 | 6 | 6 |

Da tabela 7 nota-se que quanto maior é a quantidade de água no mosto menor é o °Brix, isso se deve ao facto de 1°Brix ser igual a 1g de açúcar presente em 100g de solução. Aumentando a água no mosto, o açúcar fica mais diluído no solvente e menor será a sua quantidade por massa de solução. Com o aumento da quantidade de água no mosto também nota-se que o pH tende a ser neutro, ou seja, aproxima-se do valor do pH da água.

4.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS CASCAS DE BANANA APÓS A HIDRÓLISE ÁCIDA

Tabela 8- Propriedades físico-químicas das cascas de banana após a hidrólise ácida.

| | °Brix | pH |
|----------|-------|-----|
| Casca de | 2.8 | 3.6 |

| | | |
|----------------------------------|-----|---|
| banana Madura | | |
| Casca de banana verde | 4.2 | 4 |

Após a hidrólise ácida verifica-se uma diminuição no valor do pH de ambas amostras, isso deve-se ao facto de se ter adicionado uma solução de H₂SO₄ às amostras durante o processo de hidrólise ácida.

O Valor de °Brix aumenta pois a hidrólise ácida da celulose resulta em glicose, que é um açúcar, ou seja a quantidade de açúcar aumenta na amostra e consequentemente aumenta também o °Brix.

4.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA POLPA E DA CASCA DE BANANA DURANTE A FERMENTAÇÃO

4.3.1 °BRIX

Antes do início da fermentação as amostras presentes nas garrafas 1 e 2 possuem maior °Brix do que as que estão nas garrafas 3 e 4, e essas por sua vez possuem maior °Brix do que as que estão nas garrafas 5 e 6. Essa diferença dos °Brix se deve a quantidade de água presente em cada uma das amostras (Tabela 4). Quanto maior é a quantidade de água no mosto menor é o °Brix pois 1°Brix é igual a 1g de açúcar presente em 100g de solução. Aumentando a água no mosto, o açúcar fica mais diluído no solvente e menor será a sua quantidade por massa de solução.

Após a hidrólise constata-se que a casca de banana verde possui um maior °Brix do que a casca de banana madura (Tabela 8), isso se deve ao facto da casca de banana verde possuir maior teor de celulose em sua composição.

Observando as figuras 23,24 e 25 nota-se que nas primeiras 24 horas de fermentação o decréscimo do °Brix foi significativo em todas as amostras. Após esse período o °Brix continua a decrescer lentamente até o final do processo. As primeiras 24 horas de fermentação correspondem a fase de adaptação, nessa fase ocorre um crescimento exponencial das leveduras. O crescimento das leveduras ocorre em simultâneo com a produção de álcool, pois as leveduras convertem o açúcar presente na biomassa em etanol, por isso ocorre diminuição do °Brix.

De acordo com (Garcia J. et al 2000) a velocidade de fermentação aumenta de forma rápida até alcançar um máximo ao fim de 15 horas, após esse período o processo continua porém a uma velocidade cada vez mais decrescente. A velocidade de fermentação reduz após as primeiras 24h até ao final do processo devido a alta concentração de etanol que passa a existir no mosto. A levedura *sacharomyces cerevisiae* é intolerante à altas concentrações de etanol. Segundo (Guimarães, 2006) leveduras *sacharomyces cerevisiae* toleram até 12% de etanol, a partir disso sua viabilidade celular decai significativamente. O etanol acumulado na célula durante a fermentação apresenta efeitos nocivos para a levedura uma vez que reduz as actividades das enzimas glicolíticas, prejudica o fluxo de protões e faz com que decresça a concentração de nutrientes no interior da célula (Alexandre&Charpentier,1988). Níveis crescentes de etanol são tóxicos para a levedura pois causam danos ao DNA mitocondrial, degradando a membrana celular e finalmente causando a sua morte (Udomsaksakul et al.,2018).

A conversão de açúcares em bioetanol (diminuição do °Brix) nas amostras que foram colocadas a 25°C (figura 23) é mais rápida do que nas amostras que foram colocadas a 40°C (Figura 24). Essa diferença se deve ao facto da levedura *sacharomyces cerevisiae* trabalhar melhor em temperaturas que estão na faixa de 25 a 30°C (Win et al.,1995). A temperatura de 40°C afecta o organismo da levedura e inibe o seu crescimento (Alexandre&Charpentier,1988).

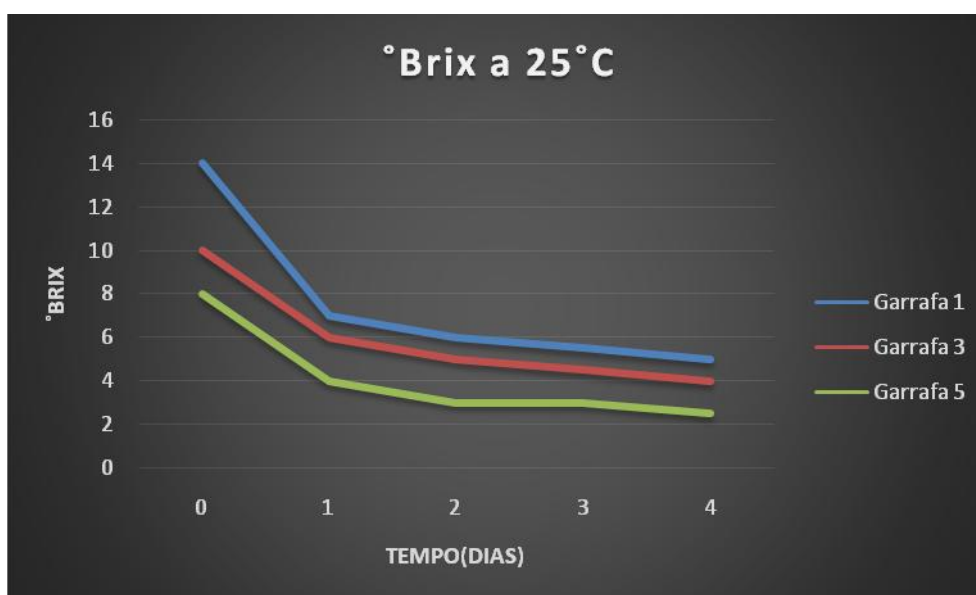


Figura 23-Variação do °Brix da polpa de banana na fermentação a 25°C

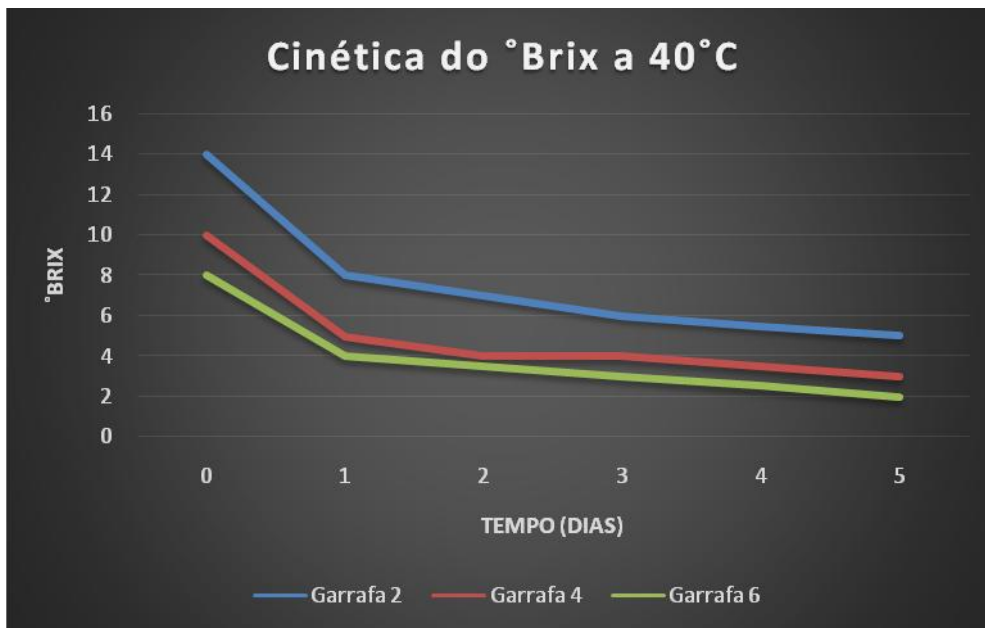


Figura 24-Varição do °Brix da polpa de banana na fermentação a 40°C.

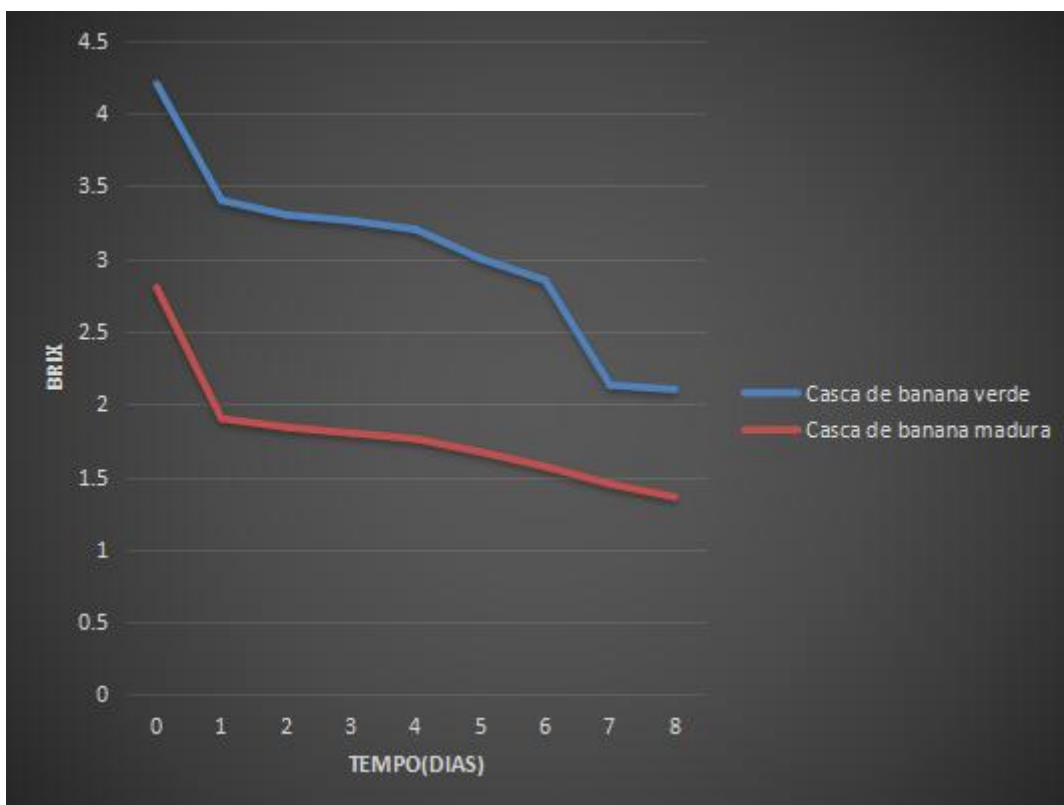


Figura 25-Cinética do °Brix das cascas de banana durante a fermentação.

4.3.2 pH

As garrafas contendo o mosto da polpa de banana, antes da fermentação apresentam valores diferentes de pH. Essa diferença é devido a quantidade de água presente em cada mosto (tabela 4). Quanto maior for a quantidade de água no mosto o seu pH tende a ser neutro, ou seja, aproxima-se do valor do pH da água. Por isso o pH dos mostos presentes nas garrafas 5 e 6 é maior do que o pH dos mostos que estão nas garrafas 3 e 4 e por sua vez, o pH destes é maior do que o dos mostos presentes nas garrafas 1 e 2.

Inicialmente o pH da casca de banana verde é maior do que o pH da casca de banana madura pois o pH das cascas de banana diminui conforme aumenta o seu grau de amadurecimento. Quando as bananas amadurecem verifica-se um aumento de acidez e redução do pH devido as transformações bioquímicas que sofrem tais como: aumento de ácidos simples e orgânicos (predominando o ácido málico), diminuição de compostos fenólicos, de menor peso molecular, acarretando o aumento de acidez (Viviani & Leal, 2007).

No decorrer da fermentação os valores de pH de cada amostra vão sofrendo um decréscimo progressivo (Figuras 26, 27 e 28), essa diminuição se deve a formação de glicerol e ácidos orgânicos (contaminação bacteriana). Entre os ácidos orgânicos formados durante a fermentação e que influenciam na diminuição do valor do pH pode-se destacar os ácidos láctico e málico (Villamizar, R. 2014).

O pH é um factor que contribui para que haja maior produção de bioetanol nas primeiras horas. Pois no início da fermentação os valores de pH são altos e valores elevados de pH beneficiam a integridade fisiológica das leveduras em fermentações. A diminuição do pH para valores menores que 3 é desfavorável para a levedura pois valores muito baixos de pH, além de ocasionarem perdas de nutrientes como nitrogénio e potássio aumentam a sensibilidade ao etanol, aos ácidos orgânicos e ao SO₂. Galvis e Oberoi em suas respectivas investigações concluíram que a maior produção de volume de etanol nas primeiras 24h dá-se em um pH igual a 5, quando o microorganismo fermentador é a levedura *Sacharomyces cerevisiae* (Galvis, 2009); (Oberoi et al 2011).

A variação do pH das amostras que fermentam a 25°C não tem uma diferença significativa com a variação do pH das amostras que fermentam a 40°C. Em outras

palavras a diferença é tão ínfima que não pode ser detectada fazendo medições a partir de papel indicador de tornasol.

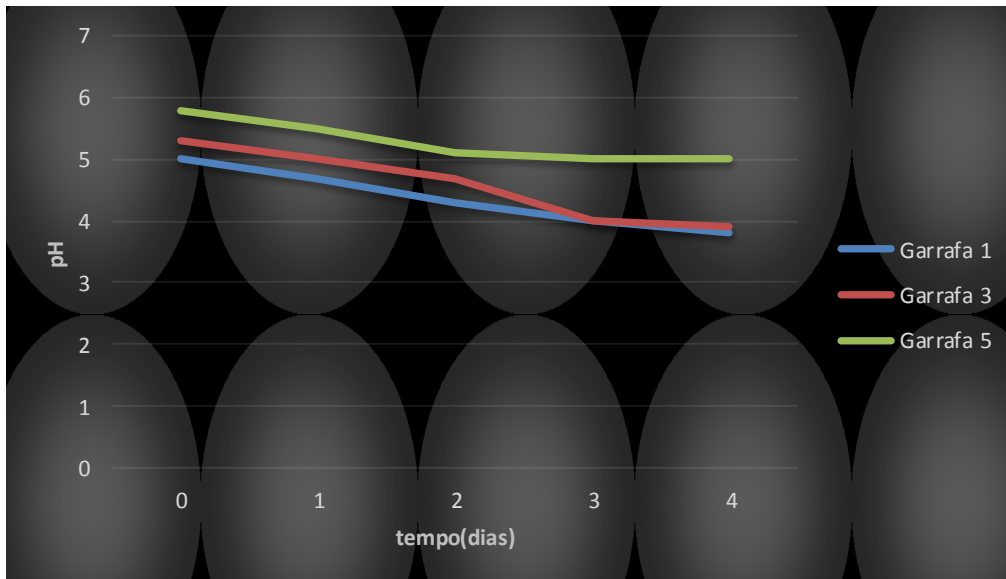


Figura 26-Variação do pH da polpa de banana durante a fermentação a 25⁰ C

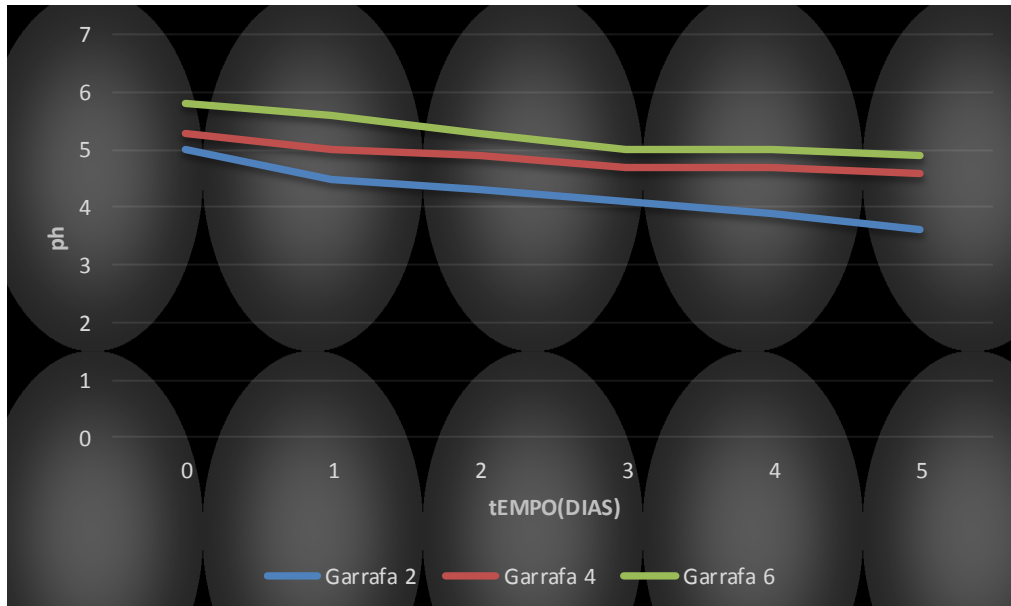


Figura 27-Variação do pH da polpa de banana durante a fermentação a 40⁰ C.

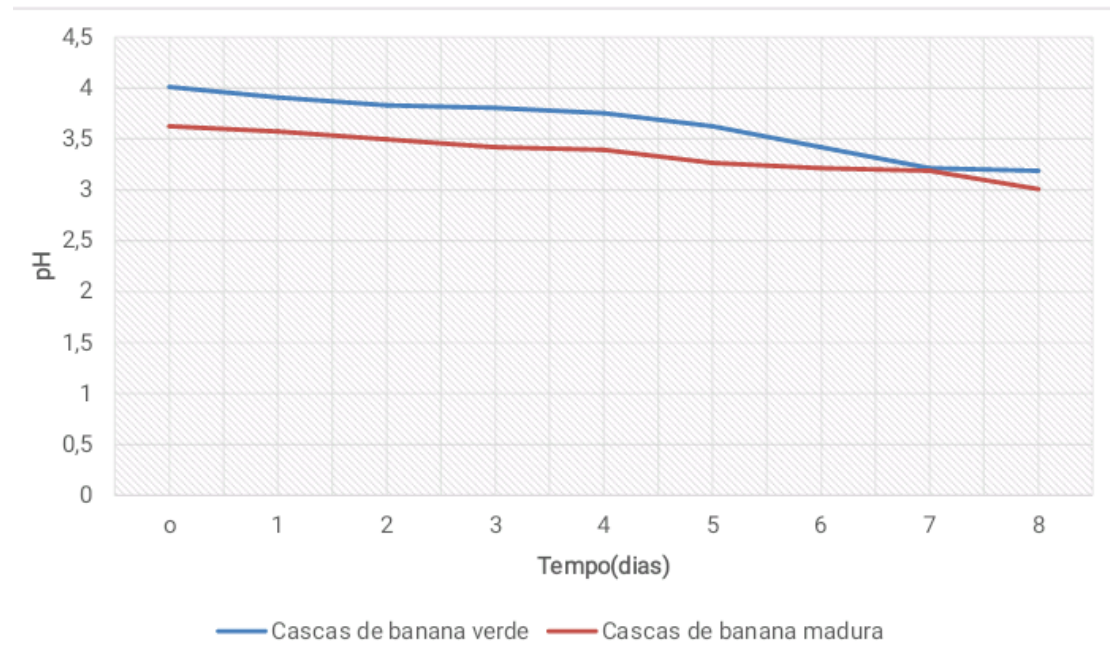


Figura 28-Variação do pH das cascas de banana durante a fermentação.

4.4 QUANTIDADE DE BIOETANOL PRODUZIDO POR CADA TIPO DE AMOSTRA (POLPA E CASCAS DE BANANA)

As amostras de polpa de banana que foram expostas a fermentar a temperatura ambiente (Garrafas 1,3 e 5) tiveram uma maior produção de bioetanol em relação as amostras que fermentaram a 40 °C (Garrafas 2,4 e 6), Essa diferença na produção se deve ao facto da temperatura óptima de crescimento da levedura *sacharomyces cerevisiae* estar na faixa de 25 a 30°C. Temperaturas acima de 30°C causam a morte das leveduras e perda de álcool por evaporação, por isso as leveduras a 25°C tiveram um melhor desempenho do que as que estavam a 40°C.

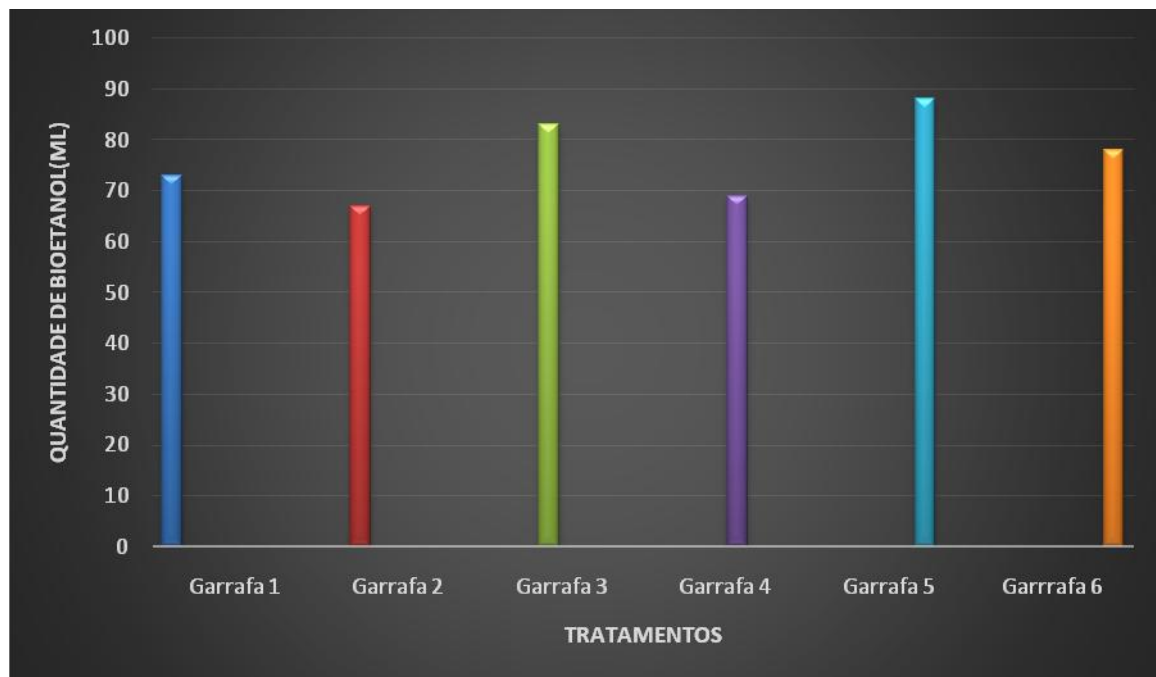


Figura 29-Quantidade de bioetanol produzida a partir da polpa de banana

Há uma diferença significativa na quantidade de etanol produzida na fermentação da casca de banana verde e da casca de banana madura (Figura 30). A casca de banana verde possui maior percentagem de celulose em sua composição em relação a casca de banana madura, por isso após a hidrólise ácida houve um aumento maior na quantidade de açúcares da casca verde do que na casca madura.

A levedura produz maior quantidade de álcool no mosto da biomassa que contém maior quantidade de açúcares. É Por isso que a fermentação da casca de banana verde gerou mais etanol do que a fermentação da casca madura.

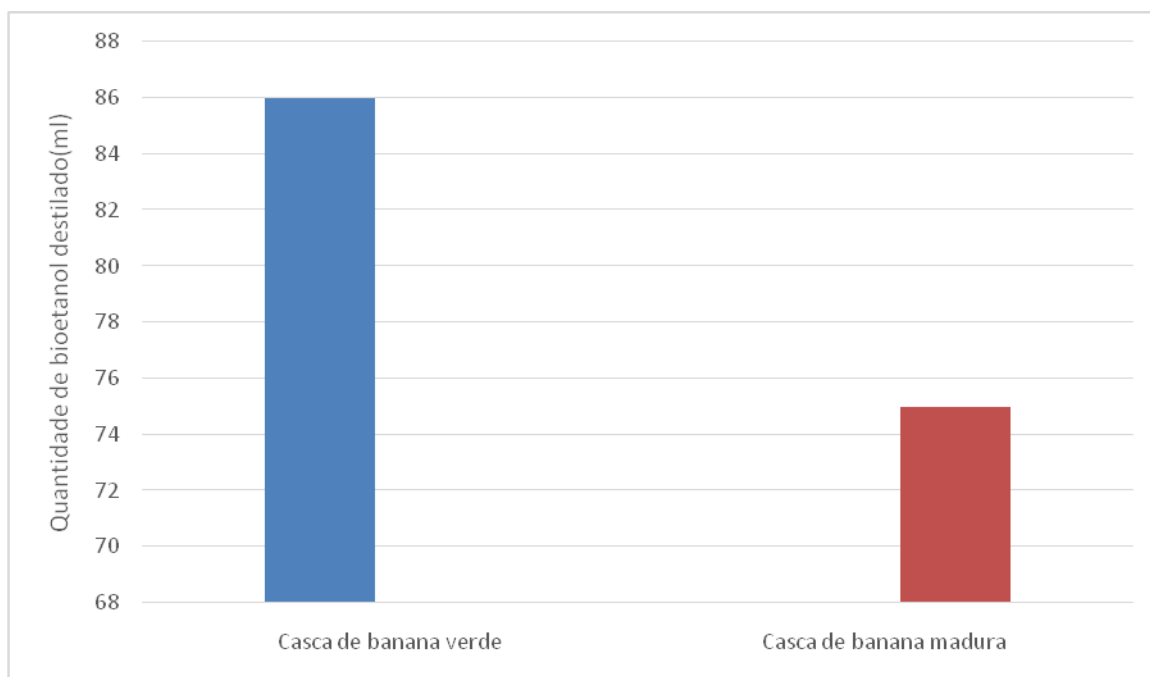


Figura 30- Quantidade de bioetanol produzida a partir das cascas de banana.

Em condições ótimas de fermentação para se obter um litro de bioetanol são necessários 6 Kg, 11Kg e 13Kg de polpa de banana, casca de banana verde e casca de banana madura respectivamente (Figura 31). Essa diferença surge porque 1Kg de polpa contém maior teor de açúcares do que a mesma quantidade casca madura e verde. A quantidade de álcool produzida pelas leveduras depende da quantidade de açúcares existentes na biomassa. Se a biomassa tiver uma grande quantidade de açúcares existe uma maior possibilidade de se obter uma grande quantidade de bioetanol durante a fermentação.

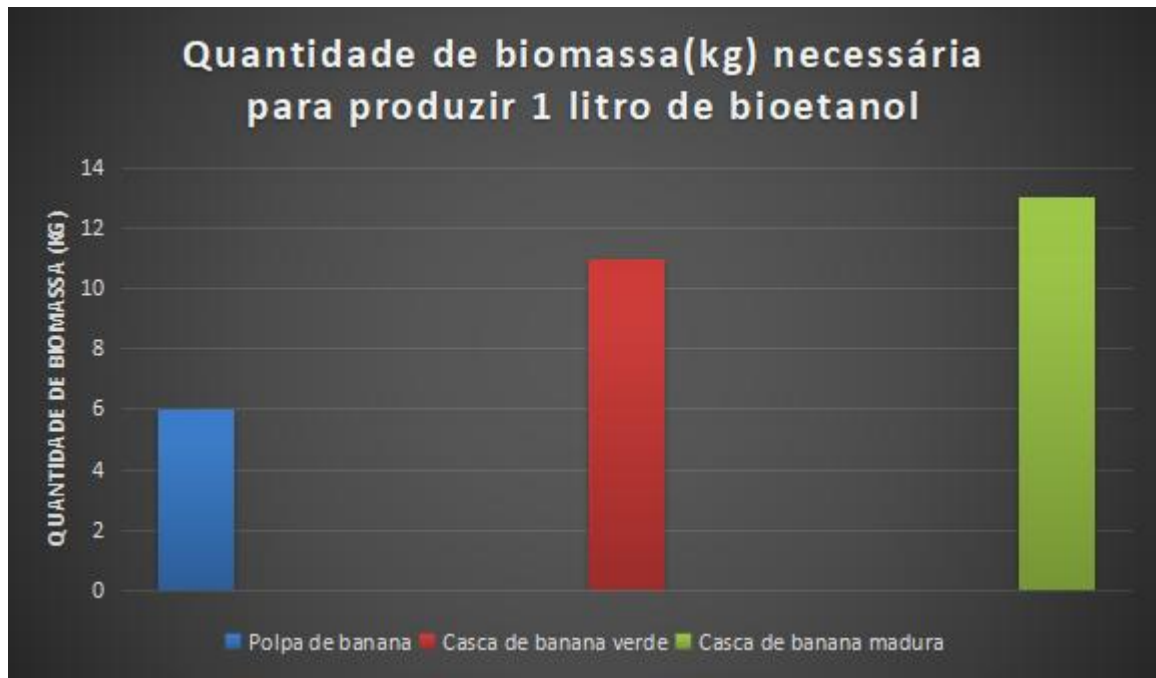


Figura 31-Quantidade de biomassa (Kg) necessária para a produção de 1 litro de bioetanol.

4.5 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIOETANOL OBTIDO

As tabelas 9,10 e 11 apresentam as propriedades físico-químicas do bioetanol obtido a partir da polpa,casca madura e casca verde respectivamente.

A **resolução Brasileira ANP n° 19/2015** (tabela 12) estabelece que o valor do parâmetro pH do bioetanol deve estar na faixa de 6 a 8, ou seja, nem muito ácido e nem muito básico mas mais próximo de um valor neutro. Um pH ácido ou básico pode acarretar danos ao automóvel, como corrosão de peças metálicas e problemas no transporte e armazenamento.

Os valores de pH, teor de álcool, massa específica e índice de acidez do bioetanol obtido a partir dos 3 tipos de amostra se encontram dentro dos limites estabelecidos pela ANP, os valores estabelecidos pela ANP podem ser observados na tabela 12.

Tabela 9 -Propriedades físico-químicas do bioetanol obtido das polpas de banana.

| Parâmetros | Valor | Unidade |
|-------------------------|--------|-------------------|
| pH | 6.5 | - |
| Teor de álcool | 95.24 | % V/V |
| Massa específica a 20°C | 803.24 | Kg/m ³ |
| Índice de acidez | 18 | mg/l |

Tabela 10 -Propriedades físico-químicas do bioetanol obtido da casca de banana madura.

| Parâmetros | Valor | Unidade |
|-------------------------|--------------|-------------------|
| pH | 7.5 | - |
| Teor de álcool | 95.49 | % V/V |
| Massa específica a 20°C | 809.47 | Kg/m ³ |
| Índice de acidez | 23 | mg/l |

Tabela 11 -Propriedades físico-químicas do bioetanol obtido da casca de banana verde.

| Parâmetros | Valor | Unidade |
|-------------------------|--------------|-------------------|
| pH | 7 | - |
| Teor de álcool | 95.2 | % V/V |
| Massa específica a 20°C | 810,34 | Kg/m ³ |
| Índice de acidez | 21 | mg/l |

Tabela 12-Parâmetros de qualidade do etanol anidro e hidratado especificados pela ANP.

| Características | Unidade | Limites do Etanol anidro | Limites do Etanol hidratado |
|-------------------------|-------------------|--------------------------|-----------------------------|
| Massa específica a 20°C | Kg/m ³ | 790.3-791.5 | 808.2-810.4 |
| Teor alcoólico | °INPM | 99.3-99.7 | 92.8-93.6 |
| pH | - | 6-8 | 6-8 |
| Acidez total máxima | mg/l | 30 | 30 |

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1. CONCLUSÕES

Da elaboração e do desenvolvimento deste trabalho, pode-se concluir que:

- As polpas e as cascas de banana podem ser aplicadas como matérias-primas para a produção de bioetanol;
- A etapa de fermentação é a mais relevante, e deve ser realizada em condições ótimas de temperatura, pH e concentração de açúcares de modo que possa gerar um bom rendimento na produção de bioetanol;
- A levedura *sacharomyces cerevisiae* é útil como um micro-organismo fermentador;
- Os valores de pH que permitem um desenvolvimento eficaz da levedura *Sacharomyces cerevisiae* estão na faixa de 3 a 6;
- A temperatura ótima para o crescimento da levedura *Sacharomyces cerevisiae* está entre 25 a 30°C. Temperaturas muito acima de 30°C causam a morte das leveduras e conseqüentemente a quantidade de álcool produzida será menor. Temperaturas abaixo de 25°C não activam as leveduras e conseqüentemente não se verifica nenhuma produção de álcool;
- Quanto maior for a concentração de açúcares presentes na biomassa, maior será a quantidade de etanol produzida a partir da fermentação dessa biomassa nas condições ótimas;
- Para que se produza 1 litro de bioetanol são necessários 6kg, 11kg e 13 kg de polpa de banana, casca de banana verde e casca de banana madura respectivamente.

5.2. RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se que sejam feitos estudos com os seguintes objectivos:

- Caracterizar quanto aos teores de celulose, hemicelulose e lignina a casca de banana antes e após a hidrólise;
- Avaliar o rendimento de açúcares libertados na etapa de hidrólise ácida da biomassa pré-tratada;
- Calcular o rendimento de etanol por massa e área cultivada da biomassa;
- Avaliar o rendimento de açúcares libertados na etapa de hidrólise enzimática da biomassa pré-tratada e hidrolisada com ácido;

- Verificar a presença de inibidores no hidrolisado das cascas de banana e como a levedura se desenvolve nesse meio;
- Comparar o poder calorífico do bioetanol com a dos combustíveis fósseis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRIL, A., & NAVARRO, E. A. (2012). Etanol a partir de biomasa lignocelulósica. Aleta Ediciones.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Resolução ANP N° 7/2011b.

ALEXANDRE, H.; CHARPENTIER, C. Biochemical aspects of stuck and sluggish fermentation in grape must. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, Hamp.Shire, v. 20, n. 1, 1998.

BETANCOURT, R. (2001); Guía de laboratorio de operaciones unitarias III;UNM, Manizales.

BIOENERGIA, C. (2016). Etanol 2G: primeiras plantas comerciais em plena produção.

CALERO SILVA, M. S. (2011). Investigación del potencial de los subproductos del potencial de los subproductos del proceso de obtención de etanol lignocelulósico para la producción de biogás mediante fermentación anaerobia y su análisis por cromatografía de gases. Quito: Pontifica Universidad Católica del Ecuador: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Escuela de Ciencias Químicas .

CANA, N. (2017). Processos de fabricação do etanol.

CARPENTER, J. F., & CROWE, J. H. (1988). Modes of stabilization of a protein by organic solutes during desiccation. *Cryobiology*, 25(5), 459-470.

CORAL, D. D. S. O. (2009). Indicadores técnicos-Econômicos das rotas termoquímica e bioquímica para a obtenção de biocombustíveis utilizando bagaço de cana para as condições brasileiras.

DEMIRBAS, A. Bioethanol from Cellulosic Materials: A renewable motor fuel from biomass. *Energy Sources*, v. 27, p. 327-337, 2005.

DE MOURA, I. A. A., DANTAS, J., CAVALCANTI, I. L. R., DE LIMA, M. M., & SILVA, M. C. D. (2020). Biomassa proveniente da casca da banana *Musa sapientum*: pre-tratamento e hidrólise ácida para análise da viabilidade na produção de bioetanol. *Brazilian Journal of Development*, 6(1), 1975-1987.

GARCÍA J(2007).Fibras papeleras.Barcelona.Edicion UPC.

GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP nº 19/2015 de 15 de abril de 2015. Diário Oficial da União. Brasília, 2015.

GUIMARÃES, T. M. Isolamento, identificação e seleção de cepas de levedura *saccharomyces cerevisiae* para elaboração de vinho. Curitiba: UFPR, Dissertação de mestrado.(Mestrado em Ciências Farmacêuticas), Faculdade de Farmácia, 2005.

HAMELINCK, C. N., VAN HOOIJDONK, G., & FAAIJ, A. P. (2005). Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle-and long-term. *Biomass and bioenergy*, 28(4), 384-410.

LAUREANO, P.L., TEYMOURI, F., ALIZADEH, H., Y DALE, B.E. (2005). Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 124 (1-3): 10811099.

LEHNINGER, A. L., NELSON, D. L., COX, M. M., SIMOES, A. A., & LODI, W. R. N. (1995). Princípios de bioquímica. In Princípios de bioquímica (pp. 839-839).

LIMA, U.A. Biotecnologia industrial : processos fermentativos e enzimáticos. São Paulo: Blucher,2001.cap.1,p.1-40,v.3.

MAURYA, D.P., SINGLA, A., NEGI, S. An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol. *Biotech* 5:597609,2015.

MENEZES, T. J. B. Etanol, o combustível do Brasil. São Paulo: Editora Agronômica Ceres Ltda., p. 141 – 178, 1980.

OBEROI, H. S., VADLANI, P. V., SAIDA, L., BANSAL, S., & HUGHES, J. D. (2011). Ethanol production from banana peels using statistically optimized simultaneous saccharification and fermentation process. *Waste Management*, 31(7), 1576-1584.

PINTO, F. H. P. B. (2010). Etanol celulósico: um estudo de viabilidade econômico-financeira(Doctoral dissertation)

POTTER, N. (2008). Como o Brasil alcançou a independência energética e as lições que os Estados Unidos deveriam aprender com a experiência do Brasil. *Wash U Glob Stud Lei Rev*, 7(2), 331-351.

QUICENO, M. C., GIRALDO, G. A., & VILLAMIZAR, R. H. (2014). Caracterización fisicoquímica del plátano (*Musa paradisiaca* sp. AAB, Simmonds) para la industrialización. *UGciencia*, 20(1), 48-54.

QUINTERO- GALVIS, J. F., PALEO- LÓPEZ, R., SOLANO- IGUARAN, J. J., POUPIN, M. J., LEDGER, T., GAITAN- ESPITIA, J. D., ... & NESPOLO, R. F. (2018). Exploring the evolution of multicellularity in *Saccharomyces cerevisiae* under bacteria environment: An experimental phylogenetics approach. *Ecology and evolution*, 8(9), 4619-4630.

SANTOS, F. A.; DE QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol revisão. *Quim.Nova*, v. XY, n. 00, p. 1-7, 2012

SCHMIDT, A., BRINGER-MEYER, S., PORALLA, K., & SAHM, H. (1986). Effect of alcohols and temperature on the hopanoid content of *Zymomonas mobilis*. *Applied microbiology and biotechnology*, 25(1), 32-36.

SILVA, N. L. C. (2010). Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose.

SORDA, G., BANSE, M. e KEMFERT, C. An overview of biofuel policies across the world. *Energy Policy*, v.38, n.11, p.6977-6988. 2010.

SOUZA, O., SCHULZ, M. A., FISCHER, G. A., WAGNER, T. M., & SELLIN, N. (2012). Energia alternativa de biomassa: bioetanol a partir da casca e da polpa de banana. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 16(8), 915-921.

SUN, S.; SUN, S.; CAO, X.; SUN, R. The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials. *Bioresource Technology*, v. 199, p. 49-58, 2016.

SWINGS, J., & DE LEY, J. (1977). The biology of *Zymomonas*. *Bacteriological reviews*, 41(1), 1-46.

UDOMSAKSAKUL, N., KODAMA, K., TANASUPAWAT, S., & SAVARAJARA, A. (2018). Indigenous *Saccharomyces cerevisiae* strains from coconut inflorescence sap: characterization and use in coconut wine fermentation. *CMU J Nat Sci*, 17(3), 219-230.

VÁSQUEZ, M. (2007). Desenvolvimento de processo de hidrólise enzimática e fermentação simultâneas para a produção de etanol a partir de bagaço de cana-de-açúcar. 2007. 205 f (Doctoral dissertation, Tese (Doutorado em Ciências)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro).

VENTURINI FILHO, W. G.. *Bebidas alcoólicas: Ciência e tecnologia*. São Paulo:Blucher,2010.

VIVIANI,L;LEAL,P.M.Qualidade pós-colheita de banana prata anã armazenada sob diferentes condições.Revista Brasileira de fruticultura,v.29,p.407-413.2007.

WIN, S., S., IMPOOLSUP, A., NOOMHORM, A. Growth kinetics of *S. cerevisiae* in batch and fed-batch cultivation using sugarcane molasses and glucose syrup from cassava engenharia *Agrícola e Ambiental*, 16(8), 915-921.

OUTRAS REFERÊNCIAS

<http://www.bioblog.com.br/o-etanol-de-milho-nos-estadosunidos/> (acessado em 19 de Março de 2022).

<http://www.splabor.com.br/blog/vidraria/aprendendo-mais-conceitos-gerais-sobre-titulacao/> (acessado em 19 de Março de 2022).

<https://brasilecola.uol.com.br/o-que-e/quimica/o-que-e-destilacao.htm> (acessado em 19 de Março de 2022)

<https://jgi.doe.gov/why-sequence-zymomonas-mobilis-transcriptomes-and-resequencing-z-mobilis-industrial-strain-zm4/> (acessado em 19 de Março de 2022)

<https://univitta.net/blog/o-que-sao-leveduras-o-que-e-saccharomyces-cerevisiae>

(acessado em 19 de Março de 2022)

<https://www.infoescola.com/quimica/destilacao-simples/> (acessado em 19 de Março de 2022)

https://www.researchgate.net/figure/Figura-3-Representacao-esquemática-da-molécula-de-lignina-de-eucalipto_fig1_314879212 (acessado em 19 de Março de 2022)

https://www.sobiologia.com.br/conteudos/bioquimica/bioquimica3_2.php (acessado em 19 de Março de 2022)

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (acessado em 19 de Março de 2022)

[http://www.mme.gov.br/documents/10584/1992924/Boletim DCR nx 054](http://www.mme.gov.br/documents/10584/1992924/Boletim_DCR_nx_054) (acessado em 19 de Março de 2022)

http://www.usda.gov/wps/portal/usda/usdahome?contentid=2011%2F09%2F0425.xml&navid=NEWS_RELEASE&navtype=RT&parentna (acessado em 19 de Março de 2022)

ANEXOS

ANEXO 1: Tabela de teor de álcool a temperatura ambiente.

| Temperatura | Massa específica lida kg/m³ | Massa específica a 20 °C kg/m³ | Resultado a 20 °C | |
|-------------|-----------------------------|--------------------------------|----------------------|------------------------------|
| | | | Grau alcoólico % m/m | Grau alcoólico a 20 °C % v/v |
| 25.0 | 810.85 | 815.20 | 91.00 | 93.99 |
| 25.0 | 810.58 | 814.93 | 91.10 | 94.07 |
| 25.0 | 810.31 | 814.66 | 91.20 | 94.14 |
| 25.0 | 810.04 | 814.39 | 91.30 | 94.21 |
| 25.0 | 809.77 | 814.12 | 91.40 | 94.28 |
| 25.0 | 809.50 | 813.85 | 91.50 | 94.35 |
| 25.0 | 809.23 | 813.58 | 91.60 | 94.42 |
| 25.0 | 808.96 | 813.31 | 91.70 | 94.50 |
| 25.0 | 808.69 | 813.04 | 91.80 | 94.57 |
| 25.0 | 808.41 | 812.76 | 91.90 | 94.64 |
| 25.0 | 808.14 | 812.49 | 92.00 | 94.71 |
| 25.0 | 807.87 | 812.22 | 92.10 | 94.78 |
| 25.0 | 807.60 | 811.94 | 92.20 | 94.85 |
| 25.0 | 807.32 | 811.67 | 92.30 | 94.92 |
| 25.0 | 807.05 | 811.40 | 92.40 | 94.99 |
| 25.0 | 806.78 | 811.12 | 92.50 | 95.06 |
| 25.0 | 806.50 | 810.85 | 92.60 | 95.14 |
| 25.0 | 806.23 | 810.57 | 92.70 | 95.21 |
| 25.0 | 805.95 | 810.30 | 92.80 | 95.28 |
| 25.0 | 805.68 | 810.02 | 92.90 | 95.35 |
| 25.0 | 805.40 | 809.75 | 93.00 | 95.42 |
| 25.0 | 805.13 | 809.47 | 93.10 | 95.49 |
| 25.0 | 804.85 | 809.19 | 93.20 | 95.56 |
| 25.0 | 804.57 | 808.91 | 93.30 | 95.63 |
| 25.0 | 804.30 | 808.64 | 93.40 | 95.70 |
| 25.0 | 804.02 | 808.36 | 93.50 | 95.77 |
| 25.0 | 803.74 | 808.08 | 93.60 | 95.83 |
| 25.0 | 803.46 | 807.80 | 93.70 | 95.90 |
| 25.0 | 803.18 | 807.52 | 93.80 | 95.97 |
| 25.0 | 802.90 | 807.24 | 93.90 | 96.04 |
| 25.0 | 802.62 | 806.96 | 94.00 | 96.11 |
| 25.0 | 802.34 | 806.68 | 94.10 | 96.18 |
| 25.0 | 802.06 | 806.40 | 94.20 | 96.25 |
| 25.0 | 801.78 | 806.12 | 94.30 | 96.32 |
| 25.0 | 801.50 | 805.84 | 94.40 | 96.39 |
| 25.0 | 801.22 | 805.56 | 94.50 | 96.45 |
| 25.0 | 800.94 | 805.27 | 94.60 | 96.52 |
| 25.0 | 800.66 | 804.99 | 94.70 | 96.59 |
| 25.0 | 800.37 | 804.71 | 94.80 | 96.66 |
| 25.0 | 800.09 | 804.42 | 94.90 | 96.73 |
| 25.0 | 799.81 | 804.14 | 95.00 | 96.79 |

ANEXO 2: Especificação do álcool neutro

Especificação típica de Álcool Neutro

| | |
|--|--|
| Massa Específica a 20°, g/mL, máximo | 0,8071 |
| Grau Alcoólico, % v/v, mínimo | 96,1 |
| Acidez, em ácido acético, mg/L, máximo | 10 |
| Condutividade, µS/m, máximo | 50 |
| Teste de Permanganato a 20°C, min., mínimo | 30 |
| Absorbância, 220 nm, máximo | 0,30 |
| 230 nm, máximo | 0,18 |
| Acetal, mg/L | não detectável |
| Acetona, mg/L | não detectável |
| Álcoois superiores, mg/L, máximo | 5 |
| Aldeídos, mg/L, máximo | 5 |
| Crotonaldeído, mg/L | não detectável |
| Ésteres, mg/L, máximo | 5 |
| Metanol, mg/L, máximo | 10 |
| Aspecto | Límpido e isento de materiais em Suspensão |
| Teste sensorial | Livre de odores estranhos |

ANEXO 3: Especificação de álcool industrial

Especificação típica de Álcool Industrial

| | |
|--|--|
| Massa Específica a 20°, g/mL, máximo | 0,8076 |
| Grau Alcoólico, % v/v, mínimo | 96,0 |
| Acidez, em ácido acético, mg/L, máximo | 30 |
| Condutividade, $\mu\text{S}/\text{m}$, máximo | 300 |
| Teste de Permanganato a 20°C, min., mínimo | 10 |
| Álcoois superiores, mg/L, máximo | 60 |
| Aldeídos, mg/L, máximo | 60 |
| Ésteres, mg/L, máximo | 80 |
| Aspecto | Límpido e isento de materiais em suspensão |

ANEXO 4: Especificação do álcool Anidro

Especificação de Álcool Anidro Combustível nos EUA e no Brasil

| | EUA | Brasil |
|---|-------------------------------|--------|
| Massa específica a 20°C, g/L, máximo | - | 791,5 |
| Grau alcoólico, % v/v, mínimo (99,3 % m/m) | 92,1 | 99,6 |
| Água, % v/v, máximo | 1,0 | - |
| Acidez total, mg/L, máximo | 70 | 30 |
| Condutividade elétrica, $\mu\text{S}/\text{m}$, máximo | - | 500 |
| Cobre, mg/kg, máximo | 0,1 | 0,07 |
| Cloretos, mg/L, máximo | 40 | - |
| Metanol, % v/v, máximo | 0,5 | - |
| Desnaturante, gasolina natural, % v/v, mínimo | 1,96 | - |
| Máximo | 4,76 | - |
| Aspecto | límpido e isento de impurezas | |