



CASCA DA MANGA COMO FONTE DE MATÉRIA PRIMA LIGNOCELULÓSICA PARA OBTENÇÃO DO BIOETANOL

B. E. CARLOS¹, K. E. EGÍDIO², S. K. S. CARMO³, C. R. C. de SOUSA⁴ e M. N. de Moraes⁵

^{1,2} Universidade Federal Rural do Semi-Árido, discente do curso Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia

³ Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Docente do Departamento de Ciências Exatas e Naturais

⁴ Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Docente do Departamento de Engenharias

⁵ Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Técnico em Laboratório de Química

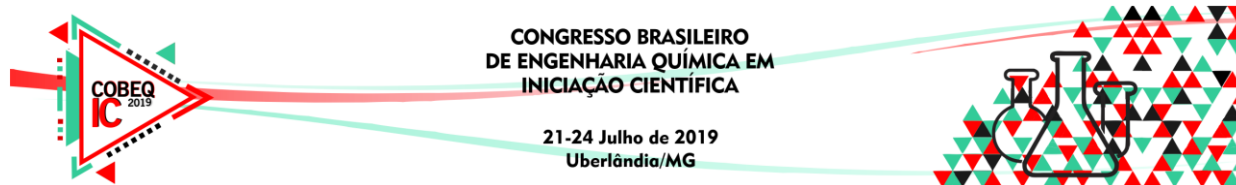
E-mail para contato: breno.eduardo1999@hotmail.com

RESUMO – O Brasil e o mundo apresentam uma grande dependência da utilização de combustíveis fósseis. Essa dependência tem intensificado cada vez mais a emissão de gases poluentes à atmosfera, e atrelado a isso, tem-se vivenciado uma crise econômica dessa fonte energética. Dessa forma, surge o etanol de segunda geração (bioetanol) produzido a partir da matéria prima lignocelulósica. A fruticultura brasileira tem crescido ao decorrer dos anos, e junto a isso, tem-se obtido cada vez mais resíduos orgânicos, como é o caso da casca da manga, advinda de uma fruta produzida em abundância no semiárido potiguar. O resíduo dessa fruta possui componentes considerados importantes à fabricação do bioetanol. O trabalho tem por objetivo a produção de açúcares fermentescíveis visando a possível utilização dessa matéria orgânica na produção do bioetanol, por meio da hidrólise ácida. A pesquisa contou com a realização de testes a partir de um planejamento fatorial a cerca de propriedades que influenciam no processo da hidrólise ácida, visando melhores rendimentos sobre a produção de açúcares fermentescíveis. Através dos resultados obtidos com a pesquisa, pôde-se observar, uma influência significativa do processo de hidrólise sobre a matéria prima em questão, resultando, através dos testes iniciais, um aumento de 25,49% em relação aos açúcares fermentescíveis presentes inicialmente.

1. INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial apresenta uma grande dependência da utilização de combustíveis fósseis. O desenvolvimento e utilização maior dos transportes individuais acabaram intensificando a emissão de gases poluentes expelidos para atmosfera como o monóxido e dióxido de carbono. O mundo, hoje, se depara com uma urgência na diversificação dessas formas de geração de energia. Daí aparece o bioetanol produzido através da matéria prima lignocelulósica como uma alternativa a esses combustíveis (SILVA, 2014).

A matéria-prima lignocelulósica é compreendida como resíduos agroindustriais. É formado a partir de celulose, lignina e hemicelulose, compostos encontrados em abundância na natureza (SILVA, 2014).



O Brasil é um grande produtor de frutas e pioneiro na América na produção da manga. Tornou-se um grande exportador do fruto e de seus subprodutos. A manga, por sua vez, apresenta uma estrutura constituída de três partes principais: casca, polpa e caroço. A casca e o caroço, que compreendem cerca de 40% do fruto, são desperdiçados em sua despulpagem. Essas parcelas, no entanto, são compostos que apresentam uma quantidade de celulose e hemicelulose interessantes à produção do bioetanol (COELHO *et al.*, 2014).

Essa fabricação de bioetanol pode apresentar-se de diferentes formas e utilizando-se de várias técnicas, uma delas é a hidrólise ácida. Consistindo, basicamente, na conversão dos açúcares maiores presentes na biomassa em açúcares fermentescíveis, para posterior fermentação e obtenção do álcool (VIEGAS, 2013).

O trabalho, assim, tem como objetivo, a conversão de açúcares presentes na biomassa da casca da manga em açúcares menores, que são passíveis de fermentação. Além disso, busca-se o aprimoramento da técnica da hidrólise ácida, avaliando os melhores parâmetros para realização dessa conversão.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Bioetanol

O bioetanol apresenta-se como uma proposta promissora no que diz respeito à geração e consumo de energia, em detrimento dos combustíveis fósseis, como o petróleo, que apresentam novas crises em relação à questão ambiental e econômica. Com o passar do tempo e o avanço dos estudos, houve uma intensificação na produção desse biocombustível a partir de resíduos lignocelulósicos (HENRIQUES, 2012).

Em vista disso, o bioetanol se destaca como um combustível que pode substituir os utilizados atualmente, principalmente porque é aplicável aos motores de combustão interna já existentes, diminuindo, dessa forma, a emissão de gases poluentes na atmosfera, como o dióxido de carbono (CO₂) (HENRIQUES, 2012). Além de sustentável, também proporciona uma diminuição dos custos operacionais com o descarte do resíduo lignocelulósico, beneficiando agricultores e produtores (SILVA, 2014).

2.2. Biomassa: casca da manga

O Brasil é um grande produtor de frutas, chegando em 2014 a classificar-se como o terceiro maior do mundo (CARVALHO *et al.*, 2017). No mercado brasileiro, o tipo de manga comercializado em maior quantidade é a variedade *Tommy Atkins*, conhecida popularmente como “Manga Rosa” (CORDEIRO, 2013).

O Nordeste é a principal região produtora de manga, correspondendo a 70% da produção nacional, chegando a obter em 2017 cerca de 812 mil toneladas da fruta (IBGE). O Rio Grande do Norte possui uma parcela de contribuição importante na produção da manga, colhendo, também em 2017, 2.816 hectares e tendo uma produção de 44.253 toneladas da fruta, contribuindo, assim, com 4% da produção nesse ano (IBGE).

O processamento da manga gera uma grande quantidade de resíduos, pois há o descarte completo do caroço e da casca da manga, quantificando de 28 a 43%, que possui como componentes a celulose, lignina e hemicelulose, compostos essenciais à produção do bioetanol (CAVALCANTI *et al.*, 2011).

2.3. Hidrólise ácida

A obtenção de bioetanol dá-se por diversas rotas, uma delas é a hidrólise ácida da matéria prima lignocelulósica. A hidrólise ácida se refere à quebra dos polissacarídeos da biomassa em açúcares fermentescíveis. Com essa transformação há também a remoção da lignina e pode-se seguir para fermentação alcoólica (BNDES, 2008). Essa técnica consiste, basicamente, no aquecimento da biomassa na presença de um ácido, que pode ser diluído ou concentrado. Dentre os ácidos mais utilizados para o processo, destaca-se o ácido clorídrico (HCl) e o ácido sulfúrico (H₂SO₄) (VIEGAS, 2013).

A composição da biomassa tem forte influência na eficiência da hidrólise ácida (BNDES, 2008). Dessa maneira, o indicado, em alguns casos, é a aplicação de um pré-tratamento, que consiste, simplesmente, em uma primeira hidrólise ácida, com o intuito de solubilizar a hemicelulose e tornar a estrutura cristalina da celulose mais suscetível às próximas hidrólises (ROCHA, 2016), retirando, também, a lignina, composto inibidor do processo fermentativo (SILVA, 2014).

Essa técnica apresenta-se bastante eficiente, pois pode atingir altas velocidades de reação, remoção quase completa das hemiceluloses na primeira etapa e um aumento na eficácia da hidrólise posterior da celulose (VIEGAS, 2013), com a quantidade de açúcares fermentescíveis obtidos podendo chegar a 90% de eficiência quando há a aplicação de duas etapas (RODRIGUES, 2007).

3. METODOLOGIA

Inicialmente, o planejamento deste trabalho teve como ponto de partida a escolha da matéria lignocelulósica utilizada para transformação e obtenção de bioetanol. Após pesquisas realizadas, e por ter uma grande produção na região semiárida potiguar, onde é a localidade em que a pesquisa se desenvolve, foi escolhida a casca da manga, como fonte de celulose e hemicelulose, para conversão em bioetanol.

Para tal estudo foi determinado um planejamento fatorial sobre os testes a serem aplicados sobre a matéria prima, e para isto, 4 (quatro) parâmetros foram avaliados: tipo de ácido; concentração do ácido; temperatura e tempo. Estes parâmetros foram avaliados em uma etapa conhecida como pré-tratamento ácido, que se faz necessária para que a celulose apresente uma maior solubilidade nas próximas etapas.

Para o início do processo, foi realizada a secagem da matéria prima. A casca da manga, obtida da região semiárida, foi distribuída sobre uma placa de alumínio revestida internamente com papel vegetal, e levada a uma estufa com circulação forçada de ar a uma temperatura de 105 °C por aproximadamente 3 (três) horas, realizando a pesagem a cada hora passada até obter-se uma massa constante. Depois, a casca da manga desidratada foi processada em um liquidificador comum até obter-se uma farinha bem fina.

3.1. Planejamento Fatorial

Para os testes, foi adotado um planejamento fatorial com base nas bibliografias consultadas. Na Tabela 1, destacam-se os parâmetros adotados para os testes realizados no pré-tratamento.

Tabela 1 – planejamento fatorial adotado para os testes preliminares

TESTES	ÁCIDO	CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO (%)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (min)
BR	ÁGUA	--	28	10
1	HCl	0,05	100	120
2	HCl	0,1	100	120
3	HCl	0,5	100	120
4	HCl	1	100	120
5	HCl	5	100	120
6	HCl	10	100	120
7	H ₂ SO ₄	0,05	100	120
8	H ₂ SO ₄	0,1	100	120
9	H ₂ SO ₄	0,5	100	120
10	H ₂ SO ₄	1	100	120
11	H ₂ SO ₄	5	100	120
12	H ₂ SO ₄	10	100	120

Assim, foi adicionada em um ernlenmeyer, 1g de biomassa para 15 mL de ácido, nas condições segundo o planejamento fatorial. Esse frasco foi levado à banho-maria em uma das temperaturas estipuladas no planejamento fatorial em um tempo específico. Depois, o licor foi filtrado e armazenado em frascos, como mostra a Figura 1 adiante.

3.2. Análise dos açúcares redutores totais (ART)

Para a análise de ART, utilizou-se o método DNS (ácido 3,5-dinitrosalicílico), segundo metodologia obtida por Miller (1959), que apresenta a conversão de açúcares após as etapas de hidrólise. Após a realização do procedimento, levam-se as amostras para leitura de absorbância (abs) por meio de um espectrofotômetro, conforme ilustrado na Figura 2, a seguir, em um comprimento de onda de 540 nm.

Figura 1 – Licores obtidos após o pré-tratamento ácido.



Figura 2 – Espectrofotômetro utilizado na medição da abs.



Essas medidas são convertidas em ART através da utilização de uma curva de calibração da glicose, que é elaborada tomando uma metodologia semelhante, modificando apenas o licor, que para curva são amostras com diferentes concentrações de glicose.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 abaixo destaca os resultados obtidos na etapa de pré-tratamento da biomassa da casca da manga. Deve-se notar, no entanto, que os resultados são preliminares, avaliando apenas a possibilidade da utilização dessa biomassa para produção de bioetanol, sendo necessária a realização de mais testes para obtenção dos parâmetros adequados para essa produção.

Tabela 3 – Melhores resultados preliminares do pré-tratamento

TESTE	ÁCIDO	CONC.	TEMP.	TEMPO	ABS'	ABS''	ABS MÉDIA	ABS MÉDIA x FD*	CONC. AÇÚCAR (g/L)
BR	ÁGUA	--	28° C	10 min	1,830	1,780	1,805	16,245	22,673
2	HCl	0,10%	100 °C	120 min	2,264	2,266	2,265	20,385	28,453
6	HCl	10%	100 °C	120 min	0,002	0,004	0,003	0,027	0,032
8	H ₂ SO ₄	0,10%	100 °C	120 min	2,112	2,188	2,150	19,350	27,008
12	H ₂ SO ₄	10%	100 °C	120 min	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,006

*FD: fator de diluição, mensurado, para essa análise como 9 (1 mL do licor + 8 mL de água destilada).

Nos testes preliminares, foi possível obter uma boa conversão de açúcares em relação à quantidade presente inicialmente, denotada pelo teste BR. Nessa primeira avaliação, observou-se um aumento de 25,49% da quantidade de açúcares iniciais utilizando o HCl em concentração de 0,1%. Para o H₂SO₄ na concentração também de 0,1%, foi possível obter um aumento de 19,12% da quantidade inicial.

A Tabela 2 também evidencia que para os testes iniciais de pré-tratamento, concentrações mais altas do ácido, na maioria das vezes, renderam menos açúcares, isto é, houve uma menor conversão ou houve a degradação de açúcares, gerando produtos de degradação que podem atrapalhar o processo fermentativo. Para provar tais suposições é necessário análises mais concisas, que serão realizadas posteriormente. Restringe-se, agora, ao melhor teste e deve-se trabalhar em cima dele para as etapas posteriores ao pré-tratamento ácido, no que tange as etapas de hidrólise ácida e fermentação alcoólica.

5. CONCLUSÃO

A partir do exposto, percebe-se que a matéria-prima lignocelulósica adotada para pesquisa apresenta potencial para conversão de seus açúcares em açúcares fermentescíveis. Avaliou-se também que o pré-tratamento ácido surtiu melhores resultados na utilização de ácidos mais diluídos, principalmente o ácido clorídrico (HCl). Como pôde ser observado, houve um aumento da quantidade de açúcares fermentescíveis presentes na matéria prima, contribuindo para resultados futuros quanto à realização da etapa de fermentação. Os testes



preliminares denotam, dessa forma, o caminho a ser seguido para aprimoramento da técnica e maior conversão de açúcares a fim de produzir um combustível sustentável e de qualidade.

6. REFERÊNCIAS

BIOETANOL de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável. Rio de Janeiro: BNDES, 2008.

CARVALHO, C. de; KIST, B. B.; SANTOS, C. E. dos; TREICHEL, M.; FILTER, C. F. Anuário brasileiro da fruticultura 2017. Rio Grande do Sul: Editora Gazeta, 2017. ISSN 1808-4931.

CAVALCANTI, M. T.; SILVA, V. C.; COSTA, T. S. da; FLORÊNCIO, I. M.; FLORENTINO, E. R. Obtenção do amido do endocarpo da manga para diversificação produtiva na indústria de alimentos. *Revista Verde*, Mossoró/RN, v. 6, n. 5, p. 80-83, dez. 2011.

COELHO, E. M.; VIANA, A. C.; AZEVÊDO, L. C. de. Prospecção tecnológica para o aproveitamento de resíduos industriais, com foco na indústria de processamento de manga. *Cad. Prospec.*, Salvador/BA, v. 7, n. 4, p. 550-560, out./dez. 2014.

CORDEIRO, Edna Maria Silva. *Biocompósitos poliméricos obtidos a partir da fração lignocelulósica e amilácea do caroço de manga (Mangifera indica)*, TOMMY ARKINS. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

HENRIQUES, Henrique João Castanheiro. *Viabilidade do uso de bioetanol como combustível alternativo*. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade de Aveiro, Portugal.

ROCHA, Glaucio Yves Gomes dos Santos. *Hidrólise ácida do albedo de laranja lima*. 2016. Dissertação (Mestrado em Energia da Biomassa), Universidade Federal de Alagoas, Alagoas.

RODRIGUES, Fábio de Ávila. *Avaliação da tecnologia de hidrólise ácida de bagaço de cana*. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SILVA, Rebeca de Almeida. *Efeito do pré-tratamento ácido e básico na hidrólise enzimática do bagaço de acerola*. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

VIEGAS, Mafalda Rosa. *Avaliação de métodos de pré-tratamento na gasificação da biomassa*. 2013. Dissertação (Mestrado em Energia e Bioenergia) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Portugal.