



**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ETANOL A
PARTIR DA FERMENTAÇÃO DA POLPA EXTRAÍDA
DO CAJUÍ (*Anacardium humile*)**

**Autor: Raflem Christian Matos dos Santos
Orientador: Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes
Co-Orientador: Juliana Petrocchi Rodrigues**

**Brasília, DF
2017**



RAFLEM CHRISTIAN MATOS DOS SANTOS

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ETANOL A PARTIR DA FERMENTAÇÃO
DA POLPA EXTRAÍDA DO CAJUÍ (*Anacardium humile*)**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Dra. Roseany de Vasconcelos
Vieira Lopes

Co-Orientador: Dra. Juliana Petrocchi
Rodrigues

**Brasília, DF
2017**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação

Christian Matos dos Santos, Raflem.

Obtenção e caracterização de etanol a partir da fermentação da polpa extraída do cajuí (*Anacardium humile*)/Raflem Christian Matos dos Santos.

Brasília: UnB, 2017. 67p.: il; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2017. Orientação: Roseany de
Vasconcelos Vieira Lopes

Co-Orientação: Juliana Petrocchi Rodrigues

1. Etanol. 2. Biomassa. 3. Cajuí. 4. Biocombustíveis I.
Vasconcelos Vieira Lopes, Roseany. II. Doutora.

CDU Classificação



Obtenção e caracterização de etanol a partir da fermentação da polpa extraída do cajuí (*Anacardium humile*)

Raflem Christian Matos dos Santos

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em (21/06/2017) apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof. Dra: Roseany V. Vieira Lopes, UnB/ FGA
Orientadora

Prof. Dr Fábio Cordeiro de Lisboa
UnB/FGA

Prof. Dra: Patrícia Regina Sobral Braga
UnB/FGA

Brasília, DF
2017

Dedico este trabalho a todas as pessoas que um dia já me ajudaram e me incentivaram de alguma forma, tanto para o meu crescimento profissional quanto para o pessoal.

AGRADECIMENTOS

O sentimento de gratidão pelos acontecimentos dos últimos quatro anos é a exemplificação do que sinto ao escrever estes agradecimentos.

Primeiramente quero agradecer aos meus pais Marli e Raimundo, pela dedicação e paciência ao longo de toda a minha vida, eles que da forma como aprenderam, me deram apoio e condicionantes para que tudo isto se tornasse possível.

À minha Avó e madrinha Zulmira que se dedicou ao máximo para que eu conquistasse todas as virtudes e chances que foram possíveis na minha graduação.

À professora Dra. Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes, pela orientação, paciência, ensinamentos e por acreditar em meu potencial desde a nossa primeira conversa, deixando livre o caminho para que eu pudesse aprender e conseguir realizar a escrita deste trabalho, com a ajuda em prontidão da mesma. Sem ela, a minha paixão por esta área não teria acontecido, dedico todo o meu carinho e gratidão. Penso que as coisas só aconteceram por conta da orientação maravilhosa que recebi, levarei para sempre no meu coração.

À professora Dra. Juliana Petrocchi Rodrigues pela compreensão, motivação na pesquisa e pela co-orientação neste trabalho.

Ao meu namorado e companheiro Gustavo Granjeiro, que proporcionou todos os melhores incentivos, por representar todas as melhores coisas boas na minha vida, pelo amor, carinho e paciência e por sempre acreditar e me apoiar em tudo, meu coração é todo dele.

À minha grande amiga Paula, por passar por toda a fase acadêmica do meu lado, me apoiando e construindo junto comigo uma amizade que conseguiu passar por todos os problemas enfrentados durante a nossa graduação.

À técnica de laboratório Paula, que durante este trabalho, auxiliou com os aparatos necessários para a realização das análises e com o seu conhecimento de química e bom humor, tornou o ambiente de trabalho super agradável.

Finalmente, agradeço a todos que de alguma maneira, colaboraram para a realização desse trabalho. Muito obrigado por fazerem parte desta nova etapa da minha vida que será concluída em breve.

“It is our choices that show what we truly are,
far more than our abilities.”

J. K. Rowling.

RESUMO

Com o agravamento da condição ambiental do planeta devido ao alto nível de poluição, causado principalmente pela descarga de gases poluentes advindos da combustão de combustíveis fósseis, é necessário o desenvolvimento de estudos que avaliem novas rotas de produção de biocombustíveis, a exemplo do etanol obtido a partir da biomassa vegetal. O etanol é obtido a partir da reação de fermentação de açúcares realizada por uma levedura. O presente trabalho utilizou a polpa extraída do cajuí, espécie do Cerrado, para produzir e caracterizar o etanol sintetizado pela *Saccharomyces cerevisiae*, apresentando uma revisão teórica acerca deste conteúdo. Foram analisadas duas variedades de cajuí de diferentes regiões, o cajuí vermelho de Goiás (CV) e o amarelo de Brasília (CA), onde apresentaram valores similares de °Brix, 11,8 para CV e 12 para CA e pH variando entre 3,6 e 3,9. Posteriormente foi avaliada a cinética fermentativa do mosto de cajuí, onde algumas etapas como esterilização e sulfitação foram realizadas a fim de preparar o mosto. A reação durou 8 h, apresentando 1,03 °Brix como última medida. A concentração de etanol encontrada foi de 44,2 e 45 g L⁻¹ e eficiência de fermentação de 77,8% e 77,9% para as variedades CV e CA, respectivamente, apresentando bons resultados para uma fermentação sem seleção de levedura e etapa de inoculação. Por fim, foi avaliada a presença de etanol no destilado a partir de RMN ¹H, onde foi possível observar regiões de sinais específicos para a molécula de etanol a partir da comparação com outros trabalhos, validando a presença deste componente no destilado.

Palavras-chave: Etanol, biomassa, biocombustíveis, fermentação e cajuí.

ABSTRACT

The worsening of the world's environmental conditionals is becoming worrying due to the high levels of pollution caused by the polluting gases emission from the combustion of fossil fuels. Then it is necessary the developing of studies that can evaluate the best route for obtaining biofuels. The ethanol is obtained from fermentation process which a yeast synthetizes sugars. This paper work used an extract pulp from cajuí which is from Cerrado biome to produce and characterize the ethanol synthetized by *Saccharomyces Cerevisiae* and to present a bibliographical revision about this subject. Two varieties of cajuí were analyzed and they were collected from different regions. The red cajuí is from Goiás (CV) and the yellow one is from Brasília (CA). They presented similar values for °Brix 11,8 for CV variety and 12 for CA variety and the pH varying between 3,6 and 3,9. Subsequently the fermentation kinetic of cajuí most was analyzed and then some steps were carry on like sterilization and addition of nutritious in the most. The reaction took 8 hours to finish and in the end the last °Brix measured was 1,03. The ethanol concentration was 44,2 and 45 g L⁻¹ and the fermentation efficiency was 77,8% and 77,9% for CV and CA respectively. These results showed good values for a fermentation process without a selection of yeast and inoculation step. In the end, the presence of ethanol on the distilled liquid was valued by NMR ¹H technique where was possible to observed specific signals regions for ethanol molecule and the results were compared with others paper works to validate this work and the presence of ethanol after the distillation step.

Keywords: Ethanol, biomass, biofuels, fermentation and cajuí.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Participações na matriz energética brasileira de 1970/2000.	4
Figura 2. Distribuição da matriz energética brasileira em 2015.	5
Figura 3. Vias potenciais para obtenção de biocombustível.	6
Figura 4. Distribuição das usinas de etanol no Brasil.	9
Figura 5. Formula molecular e forma 3D do etanol.	9
Figura 6. Distribuição de produção mundial de etanol.	12
Figura 7. Processo simplificado de obtenção de etanol.	13
Figura 8. Sequência das reações enzimáticas.	15
Figura 9. Etapas de crescimento da levedura.	17
Figura 10. Fruto do cajuzeiro.	19
Figura 11. Cajuís adquiridos para a produção de etanol: (a) CV e (b) CA.	23
Figura 12. Fluxograma da primeira etapa de preparação da matéria-prima para obtenção do etanol.	23
Figura 13. Fluxograma da segunda etapa de obtenção do etanol.	24
Figura 14. Lavagem dos frutos com solução de NaClO.	25
Figura 15. Extração do suco do cajuí.	26
Figura 16. Suco antes da clarificação (1) e após a clarificação (2) sem a pectina. ...	27
Figura 17. Aparato utilizado para verificação da acidez total titulável.	28
Figura 18. Adição de leveduras ao mosto.	30
Figura 19. Decantação da levedura após o processo de fermentação.	31
Figura 20. Ebuliômetro.	32
Figura 21. Aparato utilizado para destilação.	34
Figura 22. Cinética da fermentação do CV com (♦) °Brix e (■) g.L ⁻¹ de etanol.	37
Figura 23. Cinética da fermentação do CA com (♦) °Brix e (■) g.L ⁻¹ de etanol.	37
Figura 24. Comportamento da temperatura (▲) e pH (■) durante a fermentação.	39
Figura 25. Espectro de RMN ¹ H do etanol obtido a partir do CV.	42
Figura 26. Espectro de RMN ¹ H do etanol obtido a partir do CA.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Evolução da produção agroindustrial no Brasil	8
Tabela 2. Algumas propriedades físico-químicas do etanol.....	10
Tabela 3. Principais propriedades físico-químicas do cajuí.	20
Tabela 4. Parâmetros medidos do mosto antes da fermentação.....	34
Tabela 5. Parâmetros medidos após o processo de fermentação das duas variedades de cajuí.	40
Tabela 6. Deslocamentos químicos e multiplicidades dos espectros de RMN ¹ H do etanol obtido a partir das variedades de cajuí.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ADP – adenosina difosfato
ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica
ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ATP – trifosfato de adenosina
ATT – acidez total titulável
CG – cromatografia gasosa
CH₃CH₂OH/ C₂H₆O – etanol
CLAE – cromatografia gasosa de alta eficiência
cP – centipoise
DTG – termogravimetria derivada
ha – hectares
IAA - Instituto do Açúcar e do Alcool
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
kg - quilograma
m³ – metros cúbicos
MW – megawatt
NAD – dinucleótido de nicotinamida e adenina
NAD H – dinucleótido de nicotinamida e adenina reduzido
°C – graus célsius
OH – grupo alquila
PNE – Plano Nacional de Energia
RMN ¹H – ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RP – rendimento em peso
t – toneladas
Y_p – rendimento experimental
Y_t – rendimento teórico
Y_{P/S} – fator de rendimento
ρ – massa específica

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	viii
SUMÁRIO	ix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Justificativa	1
1.2. Objetivos	3
1.2.1. Objetivo geral.....	3
1.2.2. Objetivos específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Matriz energética brasileira	4
2.1.1. O aproveitamento da biomassa para geração de energia	5
2.2. Etanol.....	7
2.2.1. Breve histórico sobre o etanol.....	7
2.2.2. O composto etanol.....	9
2.2.3. Etanol de primeira geração	11
2.2.4. Fermentação.....	13
2.3. Biomassa Vegetal	18
2.3.1. Cajuí (<i>Anacardium humile</i>)	18
2.4. Caracterização da biomassa.....	20
2.5. Caracterização do etanol	21
2.5.1. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹ H).....	22
2.5.2. Ebulliometria	22
3. PARTE EXPERIMENTAL	23
3.1. Produção do etanol do fruto do cajuí	24
3.2. Recepção e seleção dos frutos.....	24
3.3. Lavagem dos frutos.....	25

3.4.	Pesagem dos frutos	25
3.5.	Extração da polpa e armazenamento	26
3.6.	Clarificação e filtração.....	26
3.7.	Análises do mosto.....	27
3.7.1.	Sólidos solúveis totais (°Brix).....	27
3.7.2.	Medição de pH.....	27
3.7.3.	Acidez total titulável	27
3.7.4.	Rendimento em peso.....	28
3.8.	Preparo do mosto: correção de pH, chaptalização, sulfitação e adição de nutrientes.....	29
3.9.	Fermentação	30
3.10.	Decantação.....	30
3.11.	Análises do fermentado	31
3.11.1.	Teor alcóolico.....	31
3.11.2.	Eficiência do processo	33
3.11.3.	Fator de rendimento.....	33
3.11.4.	RMN ¹ H.....	33
3.12.	Destilação	34
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1.	Análises físico-químicas do mosto.....	34
4.2.	Análises do desempenho da fermentação alcóolica	36
4.3.	Análises por RMN ¹ H	41
5.	CONCLUSÕES	43
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45

1. INTRODUÇÃO

A nova tendência no mercado dos combustíveis mostra o crescimento da utilização de fontes de energia renováveis para obtenção de biocombustíveis que sejam capazes de reduzir a descarga de gases poluentes na atmosfera terrestre, mediante o fator agravante das condições ambientais do planeta. Uma das formas de aproveitamento de potencial renovável se dá na utilização da energia disponível pela biomassa vegetal, utilizando-a, por exemplo, para a produção de etanol.

O etanol (C_2H_5OH), também conhecido como álcool etílico, é uma substância orgânica que possui um grupo hidroxila (OH) ligado a um átomo de carbono saturado em sua molécula. Sua produção é realizada, principalmente, a partir da fermentação de açúcares contidos em espécies vegetais como a cana-de-açúcar, beterraba e milho (BASTOS, 2007).

Desde o primeiro choque do petróleo, em 1970, alguns programas de incentivo à produção de etanol vêm sendo criados a fim de consolidar este biocombustível na matriz energética brasileira. O Programa Nacional do Álcool (Proálcool) foi o grande marco no aumento da produção de etanol no Brasil, tendo como principal objetivo a redução da importação de barris de petróleo. Em 2016, o Brasil seguiu sendo destaque na produção de etanol, sendo o segundo maior produtor mundial, obtendo aumento considerável de produção, chegando em 2016 a uma produção recorde de 30 bilhões de litros (EPE, 2016).

Na busca por elevar o potencial energético do bioma Cerrado, segundo maior do Brasil, na matriz energética brasileira, é preciso avaliar e caracterizar as biomassas presentes nesta vegetação, como o cajuí (*Anacardium Humile*). Esta espécie de fruta nativa do Cerrado brasileiro é composta por uma amêndoa, parte mais apreciada da fruta, e um pseudofruto carnoso rico em açúcares, consumido apenas *in natura* para confecção de doces, sucos e derivados (CARVALHO *et al.*, 2012; ALVES *et al.*, 2011; GOMES *et al.*, 2013; PINTO, 2010).

1.1. Justificativa

Com o aumento das discussões em todo mundo por parte das entidades reguladoras, como a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis-ANP e a Agência Nacional de Energia Elétrica-ANEEL, para a utilização de recursos

renováveis pelas indústrias em geral, bem como o aproveitamento de resíduos sólidos descartados, é importante à busca por novas fontes alternativas de energia que possam diminuir e minimizar os impactos ambientais causados pelos combustíveis de origem fóssil. Desta forma, estudos relacionados ao aproveitamento de novas fontes renováveis estão sendo disseminados ao redor do mundo, em função do caráter sócio ambiental e sustentável que apresentam. Um exemplo deste tipo de vertente é a utilização da cana-de-açúcar para produção de etanol. Assim, outras fontes de energias renováveis surgem devido ao seu potencial energético, a exemplo dos frutos do Cerrado. A flora desse Bioma possui várias espécies frutíferas com grande potencial agregado para produções agrícolas e industriais, devido os seus altos teores de açúcares, proteínas, sais minerais, ácidos graxos, vitaminas do complexo B e carotenóides (CAVALCANTE *et al.*, 2008).

O potencial do Cerrado ainda é pouco aproveitado, principalmente na área de produção de biocombustíveis, especificamente pela indústria produtora de etanol, devido à consolidação da cana-de-açúcar como principal matéria-prima. Tendo em vista que a fabricação de etanol a partir da cana-de-açúcar possui grande competição com as indústrias alimentícias, o seu cultivo também apresenta problemas com a invasão da planície do Pantanal, uma vez que agroquímicos, lixo industrial e esgoto dos povoados são levados pelos rios, causando grande impacto ambiental (KOHLHEPP, 2010). Desta forma, outras espécies de frutos precisam ser testadas e avaliadas para a quantificação de seu potencial para geração deste tipo de biocombustível.

No bioma Cerrado, várias espécies são utilizadas somente para o consumo local, assim, o desenvolvimento de pesquisas com a finalidade de valorizar culturas deste bioma, a exemplo do cajuí para produção de etanol de primeira geração, pode se tornar viável devido ao baixo custo de produção, alto valor agregado e da facilidade de se encontrar a matéria-prima, além de contribuir com a promoção do desenvolvimento sustentável com espécies frutíferas que podem ser fontes alternativas de energia (CAVALCANTE *et al.*, 2008).

O cajuí possui duas partes principais em seu fruto, a castanha, componente de valor mais agregado e que é utilizado principalmente na indústria alimentícia e o pedúnculo, parte sucosa da fruta, de onde se extraí a polpa rica em açúcares. Normalmente, a polpa do cajuí é utilizada para consumo local e em pequenos empreendimentos autônomos de vendas de produtos alimentícios (CARVALHO *et*

al., 2012). Desta forma, busca-se o aproveitamento desta biomassa para agregar valor ao pedúnculo da fruta para obtenção de um biocombustível.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo estudar a fermentação alcoólica do suco de duas variedades da polpa do cajuí (*Anacardium humile*) para produção de etanol hidratado.

1.2.2. Objetivos específicos

- produzir etanol a partir da polpa do cajuí;
- calcular o rendimento em peso do etanol da polpa do fruto;
- avaliar a cinética fermentativa de obtenção do etanol;
- analisar o etanol pelas técnicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H), ebuliometria , pH e acidez total titulável.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Matriz energética brasileira

Segundo o Plano Nacional de Energia Elétrica (PNE), a participação do petróleo e derivados na oferta interna de energia aumentou cerca de 34% em 1970 para 46% no ano de 2000 devido o aumento da demanda por energia. A Figura 1 mostra as mudanças na matriz energética brasileira neste período de tempo, com destaque para o aumento de 6% da participação de derivados da cana-de-açúcar e a inserção de novas fontes primárias renováveis (PNE, 2007).

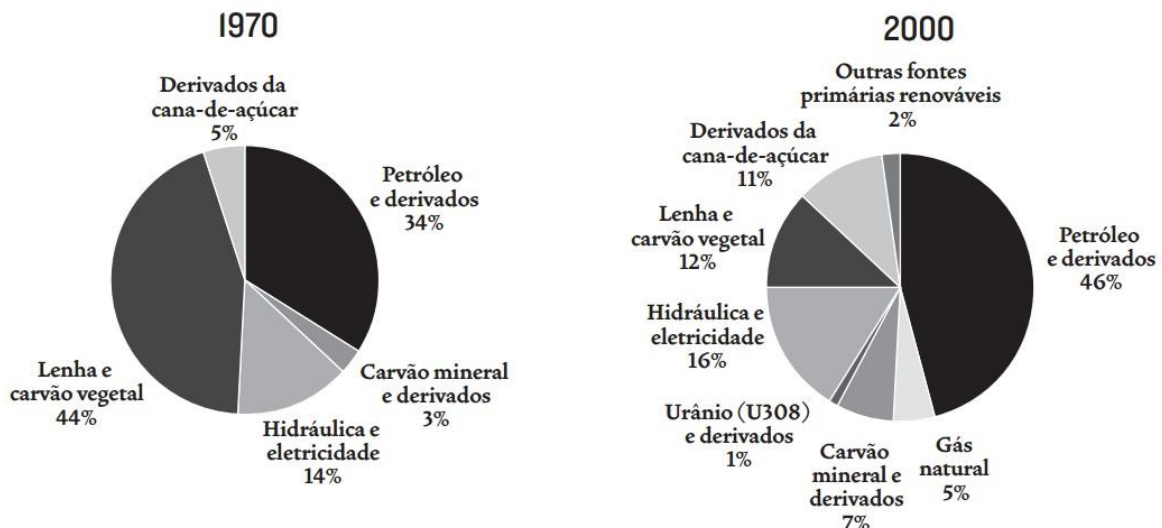


Figura 1. Participações na matriz energética brasileira de 1970/2000. (TOLMASQUIM *et al.*, 2007).

Na década de 80, o petróleo e seus derivados tiveram participação de quase 50% na matriz energética brasileira, enquanto a biomassa possuía pequena participação devido à consolidação da indústria petrolífera. Em função do consumo demasiado deste tipo de energia, consequências severas para o meio ambiente começaram a surgir, mostrando assim, o quadro agravante de poluição relacionado ao uso de combustíveis fósseis. Dessa forma, pesquisas foram iniciadas para que o problema da poluição fosse contido, em função do surgimento do efeito estufa, apontando uma crise ambiental em escala planetária (TOLMASQUIM *et al.*, 2007).

Nesse contexto, a política energética brasileira em resposta a esta problemática lançou programas de substituição de combustíveis fósseis por fontes de energias renováveis, fazendo com que as perspectivas da matriz energética brasileira sofressem modificações (TOLMASQUIM *et al.*, 2007).

A partir dos anos 2000, a indústria do petróleo perdeu um pouco de sua força motriz, devido às condicionantes de uso desta energia, fazendo com que novas fontes de energia ganhassem mais destaque e fossem mais estudadas. As perspectivas futuras indicam que em 2030 a participação do petróleo na matriz pode ser reduzida em até 38% em relação a 2000 (PNE, 2008).

A atual matriz energética brasileira (Figura 2) exemplifica a redução de energia advinda de combustíveis fósseis, onde apenas 17% da matriz tem composição deste tipo de energia, descrevendo uma redução de aproximadamente 30% em relação a 2000. A Figura 2 também mostra que houve um aumento na utilização de fontes de energia renovável, tendo sua capacidade instalada avaliada em 11 MW, com um aumento de aproximadamente 7% em relação ao ano de 2000. Outras fontes de energia também complementam a matriz como solar e eólica, que também estão ganhando força na sua utilização (ANEEL, 2015).

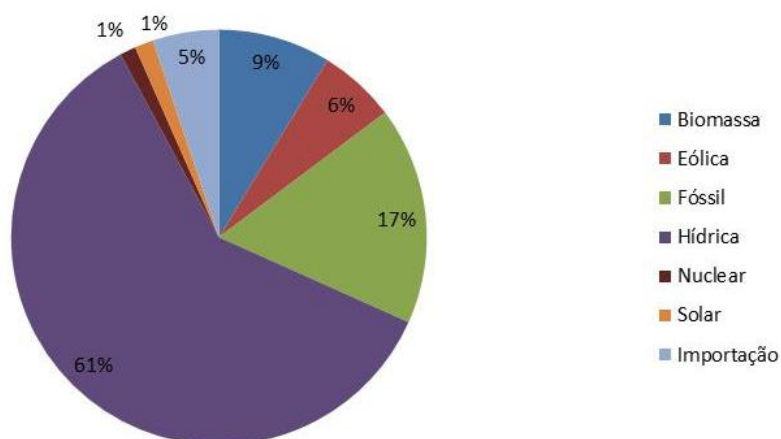


Figura 2. Distribuição da matriz energética brasileira em 2015. Adaptada de (ANEEL, 2015).

Tendo em vista que as perspectivas futuras para a matriz energética brasileira estão apontando para mais reduções na utilização de combustíveis fósseis, a necessidade de implantação de fontes alternativas torna-se essencial e engajada para que novas soluções sejam obtidas, principalmente, com a substituição parcial do petróleo por fontes de energia advindas da biomassa, como os biocombustíveis.

2.1.1. O aproveitamento da biomassa para geração de energia

A biomassa é toda matéria gerada através do processo físico-químico denominado fotossíntese e seus derivados, ou seja, são materiais orgânicos,

biológicos, derivados de organismos vivos ou que foram recentemente vivos. Materiais orgânicos denominados como biomassa vegetal contém energia química transformada a partir da energia cedida pela radiação solar (BARROS, 2004). A origem da biomassa também se dá a partir de resíduos sólidos urbanos como: animais, vegetais, industriais e florestais (BARBOSA, 2008).

No Brasil, até a década de 1970, a biomassa era a principal fonte de energia, e hoje ainda engloba cerca de 30% da produção de energia no Brasil nas formas de lenha (carvão vegetal) e derivados da cana-de-açúcar (LEAL, 2005). Mesmo com a perda do potencial para a indústria do petróleo, a biomassa é a fonte de energia que mais se espera crescer e se desenvolver nos próximos anos, devido ao agravamento da condição ambiental do mundo causada pela descarga de gases poluentes advindos de fontes de energia fóssil.

Para a geração de energia elétrica, a biomassa possui grande concorrência com outros tipos de energias renováveis, no entanto, na indústria de produção de combustíveis líquidos renováveis, como o etanol, a biomassa possui concorrência mínima apenas com a indústria alimentícia, mostrando que essa rota de uso da biomassa possui grande potencial de viabilidade na esfera de produção de combustíveis. A Figura 3 exemplifica as vias de obtenção de combustível a partir de biomassa vegetal, onde o processo começa a partir da obtenção de energia via rota solar fotossintética passando pela despolimerização da biomassa até chegar ao biocombustível.



Figura 3. Vias potenciais para obtenção de biocombustível. Adaptado de (COUNCIL, 2007).

Um dos principais biocombustíveis da matriz energética brasileira, o etanol, tem como principal fonte a cana-de-açúcar, também podendo ser obtido a partir de outras fontes vegetais que possuam açúcares em sua composição e que permitem a reação de fermentação. No Brasil esta biomassa cresceu cerca de nove vezes desde 1970, chegando a uma área plantada de 9 milhões de hectares, totalizando uma produção de 658,4 milhões de toneladas de álcool, sendo que 27% é produzida

a partir do bagaço da cana-de-açúcar. Outros tipos de biomassa estão sendo estudados para avaliação de seu potencial, fazendo com que se crie uma diversificação da matriz energética brasileira quanto as suas fontes de energia renováveis, descentralizando a produção de biocombustíveis somente a partir da cana-de-açúcar (TOMALSQUIM, 2003).

2.2. Etanol

O etanol é um composto que está classificado no grupo dos álcoois. Segundo Barbosa (2004) os álcoois, em termos estruturais, são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila (OH) ligado a um grupo alquila. Solomons (2006) define os álcoois como compostos cujas moléculas possuem em sua estrutura um grupo alquila ligado a um átomo de carbono saturado. Alguns outros grupos possuem a característica do grupo hidroxila em sua composição, a exemplo, dos fenóis, que possuem a hidroxila ligada diretamente a um anel benzênico e os enóis, onde a hidroxila está ligada diretamente ao carbono da ligação dupla (BARBOSA, 2004).

2.2.1. Breve histórico sobre o etanol

No Brasil, desde a década de 1970, a indústria de etanol vem se relacionando com a da gasolina. Após o primeiro choque do petróleo, o estímulo para sua produção aumentou e o uso do etanol passou a ser obrigatório em misturas com gasolina para consumo comercial, principalmente depois da criação do Proálcool, tornando-se assim, um dos principais combustíveis do Brasil e mostrando-se importante e significativo para a matriz energética brasileira (MELO & SAMPAIO, 2014). O Proálcool foi criado através do decreto nº 76.593 e segundo Kohlhepp (2010), este programa foi criado para garantir o fornecimento de energia, apoiando a indústria do açúcar para que houvesse a diversificação deste produto. Com as consequências do choque do petróleo, este programa passou objetivar a redução da dependência nacional de importação de petróleo (LEITE & CORTEZ, 2008).

O Proálcool, em seu início de implantação, financiou a expansão da produção de álcool em destilarias autônomas construídas em quase todas as regiões do território brasileiro (SANTOS, 2016), além de oferecer empréstimos com juros baixos e estabelecer a mistura obrigatória de 20% de etanol a gasolina. Esta medida aumentou cerca de 500% a produção de etanol no período de 1975-1979,

consolidando então, o etanol no mercado de combustíveis brasileiro (PASSANEZI *et al.*, 2009).

Em meados de 1980, com o segundo choque do petróleo, o Proálcool foi expandido e várias frotas de motores adaptados para utilização de álcool foram produzidas, chegando a 94% de frotas vendidas com incentivos para a utilização de etanol. Nesta época, São Paulo se tornou a região de maior capacidade de plantio em razão deste programa, com o aparecimento de várias destilarias acopladas às fábricas de açúcar (KOHLHEP, 2010). A Tabela 1 mostra a evolução da produção da indústria sucroalcooleira após a criação do Proálcool, com destaque para o aumento da produção de álcool total no país, em 1975 com 609,97 m³ de álcool, primeiro ano de implantação do programa e 3.221,41 m³ em 1980, cinco anos após o lançamento do programa, com um aumento de aproximadamente 480%. Esta época ficou caracterizada como a eclosão do etanol no Brasil.

Tabela 1. Evolução da produção agroindustrial no Brasil. Adaptado de (SANTOS, 2016).

Variável	1975	1980	1985	1995/96	2006
Área colhida (ha)	1.860.401	2.603.292	3.798.117	4.216.427	5.682.297
Quantidade colhida (mil t)	79.959,02	139.584,52	229.882,04	259.806,70	407.466,57
Rendimento (t/ha)	42,98	53,62	60,53	61,62	71,71
Cana moída (mil t)	78.074,64	118.163,01	225.541,06	269.698,55	428.816,92
Produção de açúcar (mil t)	6.548,17	7.373,25	7.988,23	13.141,49	30.629,83
Produção de álcool total (m ³)	609,97	3.551,41	11.219,16	13.573,60	17.909,82

No ano de 2010, existia cerca de 400 usinas de etanol no Brasil, o maior número registrado até então, e elas eram divididas entre produtoras de etanol de primeira geração e as de segunda geração, concentradas principalmente em São Paulo e outros estados da região sudeste do país, onde os subsídios para produção de etanol são maiores, devido o caráter industrial das cidades destes estados (KOHLHEP, 2010). A distribuição das usinas está apresentada na Figura 4, onde é possível observar a grande concentração em São Paulo (43%), quase o valor da soma total das outras cidades. A segunda maior concentração de usinas em um estado fica em Minas Gerais (9%) com um valor muito abaixo do grande pólo industrial que fica em São Paulo.

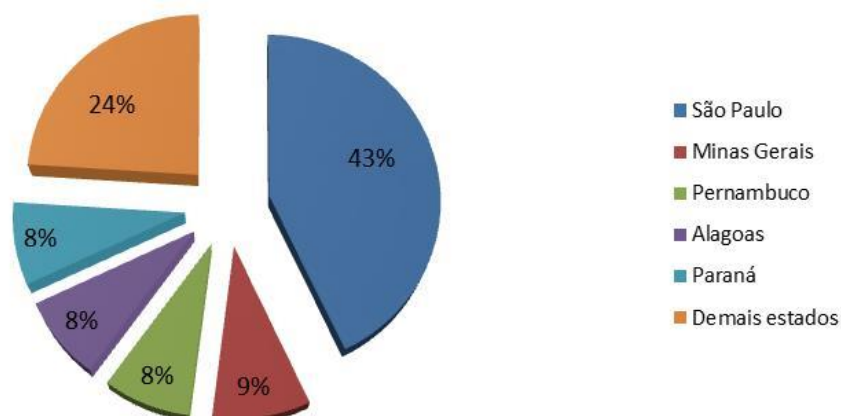


Figura 4. Distribuição das usinas de etanol no Brasil. Adaptado de (KOHLHEPP, 2010).

2.2.2. O composto etanol

Entre os tipos de álcoois, encontra-se o etanol, um dos primeiros compostos químicos a ser preparado e purificado. Conhecido também como álcool etílico ou simplesmente álcool, o etanol é especificado como um componente essencial de bebidas alcóolicas, antissépticos e principalmente de combustíveis (BARBOSA, 2004). Uma das formas de obtenção do etanol é por meio de fermentação de açúcares. A síntese do etanol na forma de vinho, bebida fermentada de açúcares de frutas, foi uma das primeiras realizações no campo da síntese orgânica (SOLOMONS, 2012).

Segundo Nakata (2015), o etanol pode ser representado em sua fórmula molecular por $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ou $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, sendo caracterizado como uma substância incolor, inflamável, altamente volátil e que possui cheiro característico quando entra em combustão. Sua fórmula molecular assim como sua forma 3D estão exemplificadas na Figura 5, onde se pode observar o grupo hidroxila (OH) na cor vermelha ligado ao grupo alquila.

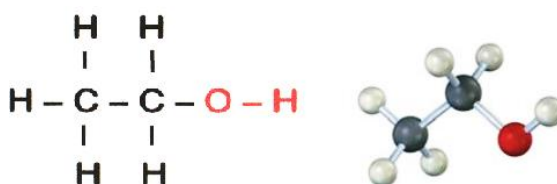


Figura 5. Fórmula molecular e forma 3D do etanol. Adaptado de (MCMURRY, 2012).

Conhecer as propriedades físico-químicas dos compostos químicos é importante para caracterizá-los e avaliá-los quanto à finalidade de uso. Na Tabela 2 estão relacionadas algumas dessas propriedades para o etanol, com destaque para a temperatura de ebulição, apresentada em média como 78,09 °C, uma das propriedades físicas mais importantes para análises de características de compostos orgânicos (GODINHO *et al.*, 2012).

Tabela 2. Algumas propriedades físico-químicas do etanol.

Propriedades físico-químicas do etanol	Demirbaş (2003)	Barbosa (2004)	Li, <i>et al.</i> (2005)	Solomons (2012)	Petrobras (2015)
Massa molar (g mol ⁻¹)	-	46,00	46,07	-	46,00
Massa específica (ρ) (g mL ⁻¹)	0,79	0,79	0,79	0,79	0,80
Temperatura de ebulição (°C)	78,45	78,30	78,40	78,30	77,00
Temperatura de fusão (°C)	-117,95	-115,00	-117,30	-117,00	-117,00
Ponto de ignição (°C)	-	-	13-14,00	-	15,00
Viscosidade (cP à 20 °C)	-	-	1,20	-	1,20

No mercado são encontrados dois tipos principais de etanol, o anidro e o hidratado. O etanol hidratado é o etanol comum que é vendido em postos de gasolina, em sua composição se encontra cerca de 96% de etanol e o restante de água, e sua obtenção é feita através da fermentação de açúcares e destilação. O etanol anidro é aquele misturado à gasolina e sua composição apresenta cerca de 99,6% de etanol, sendo o restante de água. No Brasil, aproximadamente 56% do etanol produzido é hidratado e os outros 44% anidro (BELINCANTA *et al.*, 2016). A obtenção de etanol anidro se dá pela mesma forma do hidratado, por meio de fermentação e destilação, mas para obter um maior índice de pureza ele é tratado por um processo chamado de desidratação. Este processo também chamado de destilação azeotrópica utiliza algum solvente como o cicloexano, que age como um componente de arraste capaz de melhorar a separação da água do etanol. Além desta técnica, as indústrias também utilizam destilação extrativa e a desidratação com peneiras moleculares (KAMINSKI *et al.*, 2007).

O etanol anidro é utilizado na indústria de combustíveis, misturado à gasolina na proporção de 24 a 26% segundo a Resolução Nº 30/2015 da ANP. Esta mistura é feita para que se obtenha uma diminuição do custo, aumento de octanagem do combustível e redução de emissões de gases poluentes causadas pela combustão de combustíveis fósseis (DAMASCENO, 2010).

Como combustível, a queima do etanol produz uma chama que não emite fuligem durante o processo, podendo ser empregado em motores que funcionam à combustão interna. Diferente de combustíveis fósseis, o etanol tem como principal fonte de obtenção, a cana-de-açúcar, uma fonte renovável de energia que apresenta algumas vantagens em sua combustão como baixa toxidez, ausência de enxofre, ausência de nitrogênio e principalmente seu alto índice de octanagem, podendo chegar a 105, aproximadamente 20% maior que o da gasolina comum (AMORIM *et al.*, 1996).

2.2.3. Etanol de primeira geração

O etanol de primeira geração é obtido a partir da fermentação de açúcares ou amidos extraídos de culturas como: cana de açúcar, milho, beterraba e outras fontes (HORST, 2013).

Caracterizada como uma produção já consolidada no mercado de combustíveis e com número reduzido de processos, o etanol de primeira geração é obtido, principalmente, a partir da cana-de-açúcar no Brasil e milho nos Estados Unidos. A produção deste tipo de biocombustível nesses países já se encontra em condição avançada em relação à tecnologia empregada e suas etapas de processos (SIMS *et al.*, 2008). Na Figura 6 é possível observar a distribuição da produção mundial de etanol em 2008, com destaque para Brasil e EUA, que juntos concentram cerca de 75% da produção mundial de etanol de primeira geração.

A demanda e produção de combustíveis líquidos no mundo triplicaram entre os anos de 2000 e 2007. Este aumento implicou um maior investimento neste ramo tecnológico, principalmente pela necessidade da diminuição do consumo dos combustíveis derivados do petróleo. Algumas vantagens chamam atenção quanto a este tipo de biocombustível, como segurança no suprimento de energia devido ao caráter renovável da matéria-prima, suporte para indústrias agrícolas e comunidades rurais, redução da importação de petróleo e potencial de mitigação dos gases poluentes do efeito estufa.

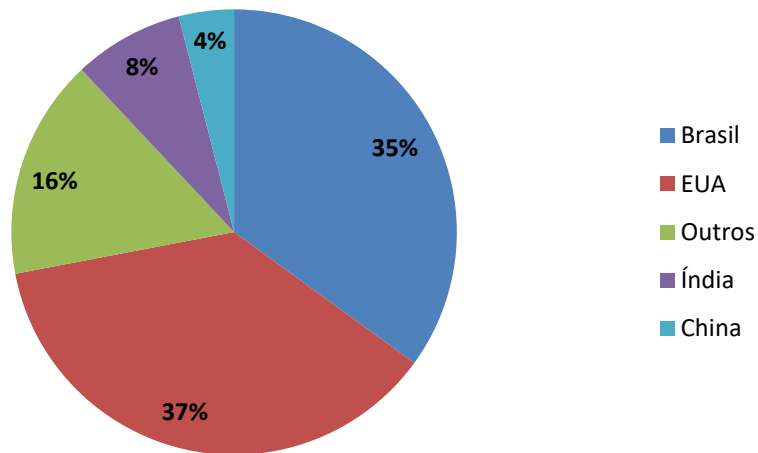


Figura 6. Distribuição de produção mundial de etanol. Adaptado de (BNDES, 2008).

As desvantagens da produção e uso de biocombustíveis de primeira geração são mínimas comparadas às desvantagens do combustível fóssil, como contribuição para o aumento do preço de alimentos devido à competição com a indústria alimentícia, aceleração do desflorestamento, potencial de impacto negativo na biodiversidade e a escassez dos recursos hídricos em algumas regiões (SIMS *et al.*, 2008). Todas essas desvantagens são compensadas pela capacidade do etanol de primeira geração de atender a crescente demanda mundial por energia renovável de baixo custo e, principalmente, por apresentar em torno de 60% menos emissões de gases poluentes na sua queima (SANTOS, 2012).

No Brasil, a produção de etanol de primeira geração se resume basicamente a fermentação dos açúcares contidos na cana-de-açúcar. Os principais processos para a obtenção de etanol de primeira geração em uma usina sucroalcooleira estão exemplificados na Figura 7, onde a cana-de-açúcar passa inicialmente por processos de tratamento, moagem e filtração, dando origem assim, ao mosto, um composto açucarado e pronto para a etapa da fermentação. Após a fermentação, o mosto fermentado passa por processos de destilação e desidratação, obtendo-se assim, o etanol (AQUINO *et al.*, 2014). As usinas brasileiras que produzem etanol possuem plantas de processos simples e diretos para a produção de etanol de primeira geração, e algumas usinas são acopladas diretamente à produção de açúcar e derivados.

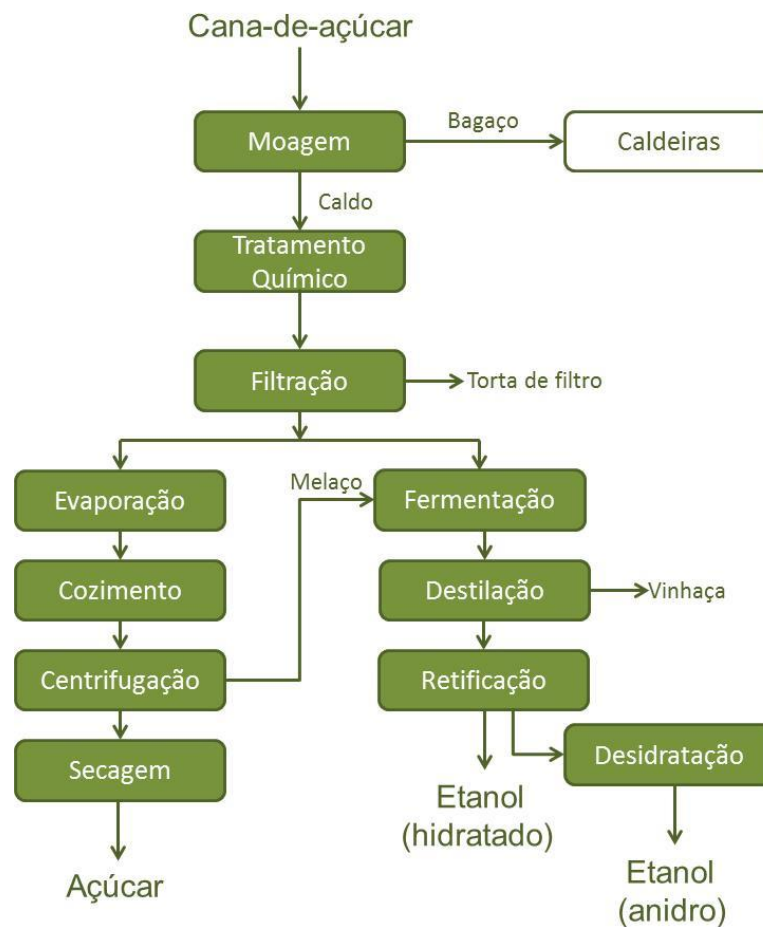


Figura 7. Processo simplificado de obtenção de etanol. Adaptado de (BNDES, 2008).

2.2.4. Fermentação

Segundo Aditiya (2016), a etapa de fermentação é o processo mais crítico na fabricação do etanol, pois é onde o produto principal é produzido diretamente a partir do metabolismo dos agentes fermentadores.

A fermentação vem sendo utilizada pelo homem há mais de 4000 anos, onde os egípcios fabricavam pães e bebidas alcoólicas a partir de cereais e frutas. Porém, apenas recentemente, foi descoberta a relação da fermentação com a levedura, fungo capaz de sobreviver em condições aeróbicas e anaeróbicas (LIMA *et al.*, 2001).

O microrganismo utilizado para a fermentação alcoólica, a *Saccharomyces cerevisiae*, foi notado pela primeira vez por Antonie van Leeuwenhoek (1623-1723), através de um microscópio rudimentar e, desde então, vem sendo utilizado em diversos tipos de processos industriais (LIMA *et al.*, 2001).

A *Saccharomyces cerevisiae* é classificada como uma levedura aeróbia facultativa e seu metabolismo é capaz de se adaptar tanto a condições de aerobiose quanto anaerobiose. Em aerobiose, na presença de oxigênio, esta levedura sintetiza os açúcares em esteróis e ácidos carboxílicos insaturados, além de CO₂ e H₂O, essenciais para a manutenção do microrganismo. Em anaerobiose, a maior parte dos açúcares é metabolizada e o etanol é produzido junto com o CO₂ (ALBARELLI, 2013). No processo de fermentação, o objetivo principal da levedura é adquirir energia química celular na forma de trifosfato de adenosina (ATP) necessária para sua sobrevivência e que posteriormente será empregada para realização de trabalhos fisiológicos e biossínteses, de forma que o etanol e o dióxido de carbono resultantes deste processo são classificados como apenas produtos de excreção, sem utilidade metabólica para a célula (LIMA *et al.*, 2001).

Segundo Bosqueiro (2010), as células da *Saccharomyces cerevisiae* possuem, em média, forma celular com diâmetro que varia entre 2 e 8 micrômetros, e sua reprodução é feita a partir de brotamentos, que dão origem a outras células.

Para a formação do etanol, 10 reações enzimáticas acontecem no interior da célula da levedura, cada qual catalisada especificamente por um tipo de enzima. Este processo acontece no citoplasma celular, de forma ordenada e constante (LIMA *et al.*, 2001). A Figura 8 mostra a sequência das reações enzimáticas conduzidas pela *Saccharomyces* (BROOKS *et al.*, 2014):

- Etapa (1) - a glicose é fosforilada, isto é, forma-se um derivado fosfatado com a transferência enzimática de um ATP para uma molécula orgânica, criando a glicose 6-fosfato, precursor metabólico das próximas reações;
- Etapa (2) - acontece com a isomerização do composto anterior para formação da frutose 6-fosfato, dessa forma, nesta etapa acontece a transformação de um aldeído em cetona;
- Etapa (3) - mais uma molécula de ATP é consumida, com a fosforilação do carbono da frutose, onde a molécula dispensa uma parte da energia para ganhar mais energia na etapa seguinte;
- Etapa (4) - é caracterizada pela conversão da frutose fosforilada em duas moléculas de três carbonos, formando assim, mais um precursor metabólico que influenciará a etapa (5), onde o gliceraldeído 3-fosfato é oxidado e simultaneamente fosforilado, resultando em uma molécula de alta energia, liberando elétrons que reduzem o NAD⁺ a NADH (Dinucleótido de nicotinamida e adenina). O NAD são compostos

orgânicos encontrados nas células de seres vivos e são responsáveis pela produção de energia para as células;

- Etapa (6) - o ATP é produzido a partir de outra fosforilação, formando um precursor metabólico, assim como acontece na etapa (7);

- Etapa (8) - acontece a última fosforilação do precursor metabólico anterior, onde a clivagem oxidativa de uma molécula de glicose resulta em duas moléculas de piruvato, um dos precursores metabólicos mais importantes nesta reação. A partir da formação de piruvato com as reações enzimáticas anteriores, chega-se a etapa final de conversão;

- Na etapa (9), o piruvato é descarboxilado em acetaldeído, que é então utilizado para oxidar o NADH, formando assim, na etapa (10), o etanol.

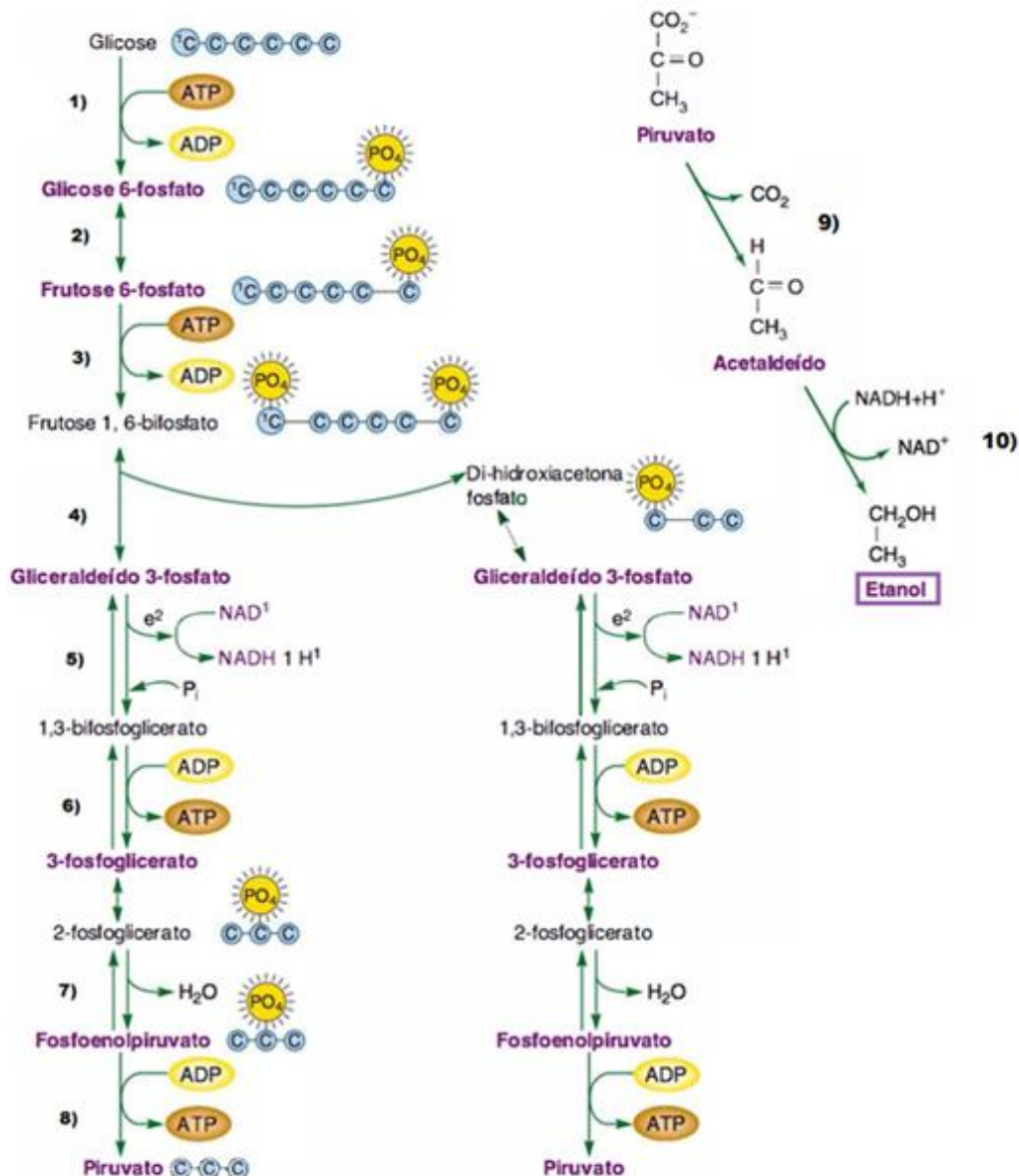
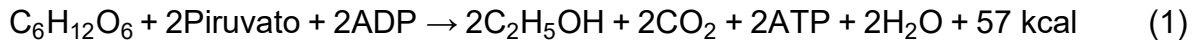


Figura 8. Sequência das reações enzimáticas. Adaptado de (BROOKS *et al.*, 2014).

De forma geral, a fermentação alcoólica pode ser representada pela equação de Gay-Lussac, onde 1 mol de glicose (180 g) produz 2 mols de etanol (92 g), 2 mols de CO₂ (88 g) e 57 kcal de energia (SANTOS, 2008). Esta relação está expressa na Equação 1.



Para se chegar à Equação 1, algumas etapas são estabelecidas no processo de fermentação alcoólica. A etapa principal acontece com a hidrólise da sacarose, produzindo glicose e frutose, em seguida, produz-se o etanol (ALBARELLI, 2013).

Em relação ao rendimento da reação, de acordo com a Equação 1, o rendimento máximo teórico da levedura é de 0,51 kg de etanol e 0,49 kg de dióxido de carbono por kg de açúcar, desta forma estima-se que o rendimento da reação é de aproximadamente 95% em condições ideais, sendo que 5% do açúcar metabolizado é desviado para gerar produtos secundários da fermentação (HAMELINCK *et al.*, 2005).

O rendimento da reação está intimamente ligado ao crescimento da levedura no meio reacional. Alguns aspectos como pH, concentração de açúcares, temperatura, oxigênio e agitação influenciam diretamente na reprodução da levedura. De acordo com Santos (2008), os principais parâmetros a serem controlados para que as leveduras se desenvolvam de forma eficiente são a temperatura e o pH. O ambiente ideal para uma fermentação possui temperatura na faixa de 26 a 35 °C, com média de 30 °C e pH neutro, ficando na faixa entre 4,5 e 5,5.

A nutrição da levedura também é um fator determinante para o seu crescimento devido o caráter de consumo das diversas enzimas durante o processo de fermentação. De acordo com Malta (2006), fósforo, potássio, enxofre e magnésio são suplementos importantes para o meio de cultura. Outros micronutrientes como manganês, zinco, cobre, cobalto, dentre outros, tem função importante no metabolismo celular, tendo suas concentrações medidas de acordo com o tipo de levedura utilizada (SANTOS, 2008).

Com todos os parâmetros ajustados, o crescimento ideal de um meio de cultura de leveduras deve seguir três etapas principais de acordo com Borzani (2001). A primeira etapa, chamada de fase *lag*, é onde os microrganismos crescem

de tamanho e tem sua função metabólica altamente aproveitada, nesta fase não há multiplicação de células, somente a síntese do novo material e acumulação das leveduras. A segunda etapa, chamada de fase *log*, é a fase mais importante do crescimento microbiano, nela acontece a multiplicação exponencial do meio de cultura e os microrganismos encontram-se na plenitude de suas capacidades. Nesta fase, os parâmetros são controlados de modo a suprir todas as necessidades da levedura no meio, influenciando assim, a sua taxa de velocidade de crescimento. Na terceira etapa, fase estacionária, o crescimento microbiano diminui até o momento em que o número de novos indivíduos é igual ao número de indivíduos que morrem, esta fase é caracterizada pelo esgotamento de nutrientes do meio e acúmulo de produtos tóxicos. A última etapa, fase de morte ou declínio, as leveduras começam a morrer mais rápido que o crescimento da população de novas células, a cultura do meio esteriliza e assim é decretado o fim do crescimento microbiano. A Figura 9 exemplifica este processo de forma geral por meio de um gráfico.

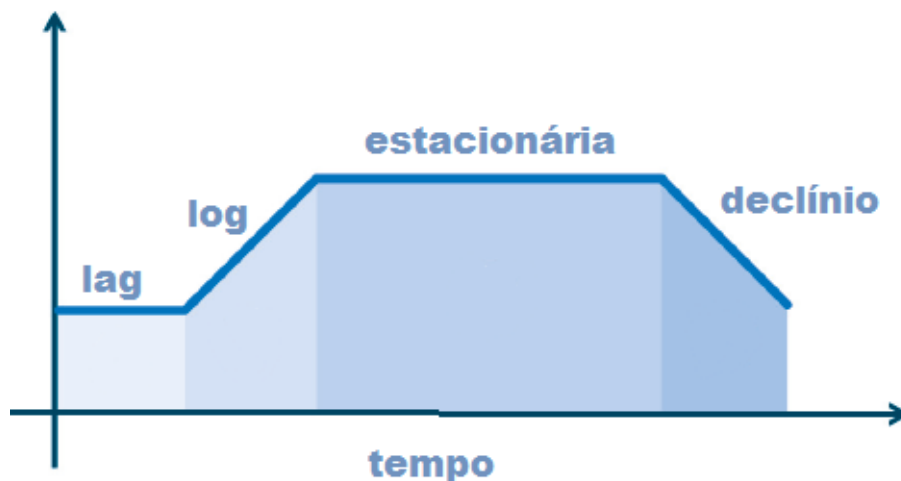


Figura 9. Etapas de crescimento da levedura. Adaptado de (VIEIRA & QUEIROZ, 2012).

Os principais processos que utilizam a fermentação em indústrias são divididos em três principais categorias: o processo de batelada simples, batelada alimentada e processo contínuo. No processo de batelada simples, o reator é carregado com o mosto e a levedura, e o processo de fermentação só ocorre após o preenchimento total do fermentador, a reação acontece até começar a fase de declínio das leveduras, neste processo o reator precisa ser limpo a cada nova carga. No processo de batelada alimentada, o reator é carregado com a levedura, e em seguida o mosto é adicionado até que se obtenha o volume útil do reator. Desta forma, o reator vai sendo abastecido de acordo com o tempo de reação, expondo

menos as leveduras a riscos de se tornarem inativas. Este é o processo mais utilizado atualmente. No processo contínuo, um aprimoramento do processo de batelada alimentada, os reatores são ligados em série para que se obtenha maior eficiência (ALBARELLI, 2013).

2.3. Biomassa Vegetal

A cana-de-açúcar e o milho são as matérias-primas mais utilizadas para se produzir etanol em todo mundo, sendo que o Brasil é destaque absoluto como maior produtor mundial de cana-de-açúcar, produzindo em média 70 t/ha de plantação de cana. Além destas, outras matérias-primas estão sendo utilizadas na produção de etanol, como aveia, arroz, cevada, trigo e sorgo (AQUINO *et al.*, 2014).

Como o Brasil dispõe de grande variedade de espécies de frutas capazes de fornecer condições de fermentação para a produção de etanol, algumas pesquisas estão sendo feitas para avaliar seus potenciais e as condições de processamento dos seus insumos. O estudo do aproveitamento de frutas para obtenção do etanol está sendo realizado de forma a agregar valor às sobras da indústria agrícola e testar novas combinações de obtenção de etanol, a fim de descentralizar a produção somente com a cana-de-açúcar (STEINMACHER, 2012).

Azevedo *et al.* (2009) mostraram que alguns frutos como maçã, pera, cereja, morango, laranja, groselha, cajá, cacau, seriguela e graviola apresentaram resultados promissores para o processo de fermentação, demonstrando assim, mais uma forma de aproveitamento para estes frutos.

Na busca por agregar valores ao potencial disponível em regiões pelo Brasil, o Cerrado destaca-se por ser o segundo maior Bioma da América do Sul, e conter cerca de 1000 espécies de árvores e de frutos disponíveis para seu aproveitamento energético (ROESLER *et al.*, 2007). Dentro deste Bioma, estudos estão sendo feitos para encontrar algumas frutas que possuam potencial para produzir etanol a partir da fermentação de seus açúcares, como o cajuí (*Anacardium humile*).

2.3.1. Cajuí (*Anacardium humile*)

O Cerrado ocupa cerca de 22% do território brasileiro e é conhecido pela sua diversidade genética de espécies de plantas e animais. Sua flora se destaca por possuir espécies de grande valor para usos medicinais, consumo local e para

pesquisas relacionadas à área de combustíveis (SANTOS & SANTOS JÚNIOR, 2015). Dentre estas espécies, encontra-se o *Anacardium humile*, também conhecido como cajuí ou cajuzinho-do-Cerrado.

O cajuí é uma planta arbustiva e hermafrodita, da família das anacardiáceas. Como uma espécie nativa do Cerrado brasileiro, sua maior ocorrência se dá nos estados da Bahia, Goiás, Distrito Federal, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais e São Paulo. Esta espécie apresenta hábitos subterráneos com caule subterrâneo e sua produção ocorre principalmente em outubro e novembro. (CARVALHO *et al.*, 2012).

O cajuí é colhido a partir da árvore do cajuzeiro. Esta árvore pode variar de tamanho entre 6 e 30 m, possui tronco reto de até 90 cm de diâmetro, casca espessa e copa bastante larga (RUFINO, 2001). O fruto do cajuzeiro é constituído da castanha, parte da fruta mais aproveitada e consumida, e do pedúnculo, que se desenvolve em um tipo de pseudofruto, com tamanho variável entre 5 e 7 cm, coloração indo do amarelo para o vermelho e estrutura carnosu-sucosa (GOMES *et al.*, 2008). Seu consumo é apreciado principalmente na região do Cerrado pelo seu valor nutritivo e sabor especial, sendo consumido *in natura* ou na forma de sucos, doces, sorvetes e geléias e sua castanha é consumida torrada (SANTOS & SANTOS JÚNIOR, 2015). A Figura 10 mostra como é a aparência do fruto do cajuzeiro, com coloração avermelhada e maduro.

Da polpa do pseudofruto do cajuí se extrai um suco rico em açúcares, proteínas, vitaminas e sais minerais, essenciais para a fermentação. Estes frutos possuem sabor *sui generis* e textura suculenta (GONÇALVES *et al.*, 2009).



Figura 10. Fruto do cajuzeiro. Fonte: Elaborada pelo autor.

A exploração de algumas espécies do Cerrado brasileiro, como o cajuí, é ainda feita de forma extrativista e muitas vezes predatória. Dessa forma, são imprescindíveis ações que façam com que seu cultivo e domesticação sejam realizados de modo correto (ALVES *et al.*, 2011). Uma das formas desse cenário acontecer é inserindo o potencial energético das frutas do Cerrado na matriz energética brasileira, investindo assim, em estudos relacionados à avaliação dos parâmetros necessários para a fabricação de produtos comerciais que agreguem valor às espécies do Cerrado.

2.4. Caracterização da biomassa

O mercado dos combustíveis tem sido cada vez mais exigente com os produtos que estão sendo comercializados, logo, a qualidade e o controle da produção de etanol devem seguir especificações de análises laboratoriais, visando conhecer a composição do produto final. Para que isto ocorra, se faz necessário o uso de ferramentas de análises físico-químicas das matérias-primas, de forma a gerar informações relevantes para obtenção de um produto com boa qualidade (VOLPE, 2013).

O cajuí é uma fruta que não possui tantas pesquisas acerca de sua composição química e física, porém, alguns estudos laboratoriais e pesquisas de campo foram feitas de modo a caracterizar este fruto. A Tabela 3 exemplifica algumas destas propriedades, segundo alguns autores.

Tabela 3. Principais propriedades físico-químicas do cajuí.

Propriedades físico-químicas do cajuí	Rufino (2001)	Barbosa (2004)	Rufino (2004)	Pinto (2010)	Gomes <i>et al.</i> (2013)	Belo <i>et al.</i> (2014)	Média
Peso médio total (g)	22,13	14,16	23,81	16,94	16,89	11,00	17,49
Sólidos solúveis totais (°Brix)	12,88	15,37	11,27	11,28	13,76	15,06	13,27
Acidez total titulável (mg de ácido acético / 100 ml de amostra)	0,81	0,70	0,72	0,79	0,77	-	0,76

O peso dos frutos é um parâmetro que depende exclusivamente da região de plantio e colheita, sendo influenciado pelo solo e nutrientes contidos nele. Desta forma, este é o parâmetro que mais se difere entre os resultados encontrados para o

cajuí, tendo em vista a difusão de locais de colheitas para este fruto (MELO *et al.*, 2010).

A medida de sólidos solúveis totais é uma das etapas mais importantes para o processo de obtenção de etanol, pois ela está diretamente ligada ao teor de sacarose do material (BASTOS *et al.*, 2013). Segundo Moreira *et al.* (2015), a concentração de 18 °Brix é a ideal para que se obtenha uma máxima produção de etanol. Assim sendo, a concentração do cajuí pode ser ajustada para que se obtenha uma boa produção de etanol, mostrando sua viabilidade ao apresentar uma das maiores concentrações de °Brix das frutas nativas do Cerrado. Estudos também comprovam que a levedura consegue se desenvolver em concentrações que variam de 12 a 24 °Brix (MOREIRA *et al.*, 2015), consolidando assim, o cajuí como potencial para se produzir etanol.

A quantificação da acidez total titulável determina as funções ácidas livres presentes no mosto a ser fermentado. Esta medida representa a soma da acidez volátil e acidez fixa (NETO *et al.*, 2006). A importância deste parâmetro se baseia na realização de colheita com nível ótimo de acidez e determinação da necessidade de corrigir a acidez do mosto, garantindo uma evolução ótima de fermentação e proteção contra microrganismos indesejáveis no processo (MARTINS, 2007).

2.5. Caracterização do etanol

O etanol é bastante estudado pelo fato de suas propriedades serem favoráveis à indústria dos combustíveis, de forma que sua caracterização se faz imprescindível, mediante a necessidade de conhecer e quantificar os parâmetros que devem ser cumpridos pela legislação.

A classificação de materiais é muito abrangente, sendo que qualquer substância líquida ou sólida pode ser considerada um material. Porém, classificações mais rigorosas e adequadas definem materiais como substâncias ou mistura de substâncias que possuem propriedades mecânicas, catalíticas, ópticas, entre outras (GOMES, 2015).

Segundo Zarbin (2007), a caracterização de materiais compreende e estuda os diferentes aspectos relacionados à composição, como a relação estequiométrica, presença de defeitos, estados de oxidação e aspectos estruturais, como as ligações químicas, estruturas amorfas ou cristalinas, entre outras. Os estudos de

propriedades como as térmicas e mecânicas também são muito importantes na indústria dos combustíveis, pois, o parâmetro mais formidável para estudos de combustão de combustíveis é determinado a partir de análises de temperaturas do composto estudado.

Deste modo, algumas técnicas de análises são utilizadas para determinar diversos parâmetros do etanol, como ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e ebuliometria.

2.5.1. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H)

A ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) é uma análise bem consolidada e conhecida, que elucida na forma de um espectro, as estruturas de pequenas ou macro moléculas de compostos orgânicos (BHARTI & ROY, 2012).

Esta técnica foi desenvolvida por físico-químicos em 1940 para estudar o comportamento de núcleos atômicos, onde, uma amostra é submetida a um pulso de radiação cuja energia corresponde a diferença de energia necessária para fazer o núcleo transitar de um estado a outro do seu *spin*, chamado de excitação, de forma que quando o núcleo volta ao seu estado inicial, ele emite sinais eletromagnéticos que são captados pelo espectrômetro de RMN e são transformados em um registro de frequência do sinal versus sua intensidade, caracterizando um espectro de RMN (BRUICE, 2006).

A teoria desta análise tem como relação mais importante a proporção direta da área do sinal de um espectro ao número de hidrogênios que absorvam energia na frequência referente a este sinal. Desta forma, o espectro de um etanol apresenta três sinais principais separados entre os núcleos dos prótons de CH_3 , CH_2 e OH , formando a molécula orgânica do etanol (SANTOS & COLNAGO, 2013).

2.5.2. Ebuliometria

A técnica de ebuliometria é realizada a partir do ebuliômetro, aparelho capaz de medir a quantidade de álcool presente em uma solução a partir da diferença dos pontos de ebulição. Este aparelho é composto por uma caldeira onde a amostra a ser analisada é inserida, o condensador, por onde os vapores da amostra são condensados e uma lamparina que fornece o aquecimento à caldeira. Ao final da análise, a temperatura de ebulição é anotada e convertida em teor alcóolico a partir de uma régua de conversão do próprio aparelho.

3. PARTE EXPERIMENTAL

O cajuí foi obtido a partir da compra em mercados de Luziânia – GO com coloração avermelhada (CV) e em cooperativas do Distrito Federal com coloração amarelada (CA), conforme apresentados na Figura 11.

Os fluxogramas das Figuras 12 e 13 descrevem as etapas que foram desenvolvidas para a obtenção e caracterização do etanol a partir do cajuí. Uma abordagem mais detalhada a respeito de cada procedimento experimental será feita a seguir.



Figura 11. Cajuís adquiridos para a produção de etanol: (a) CV e (b) CA.

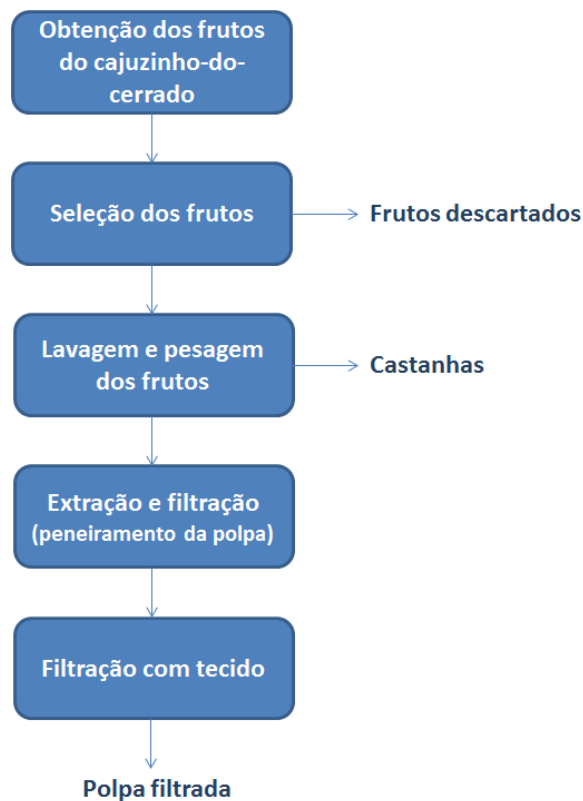


Figura 12. Fluxograma da primeira etapa de preparação da matéria-prima para obtenção do etanol.

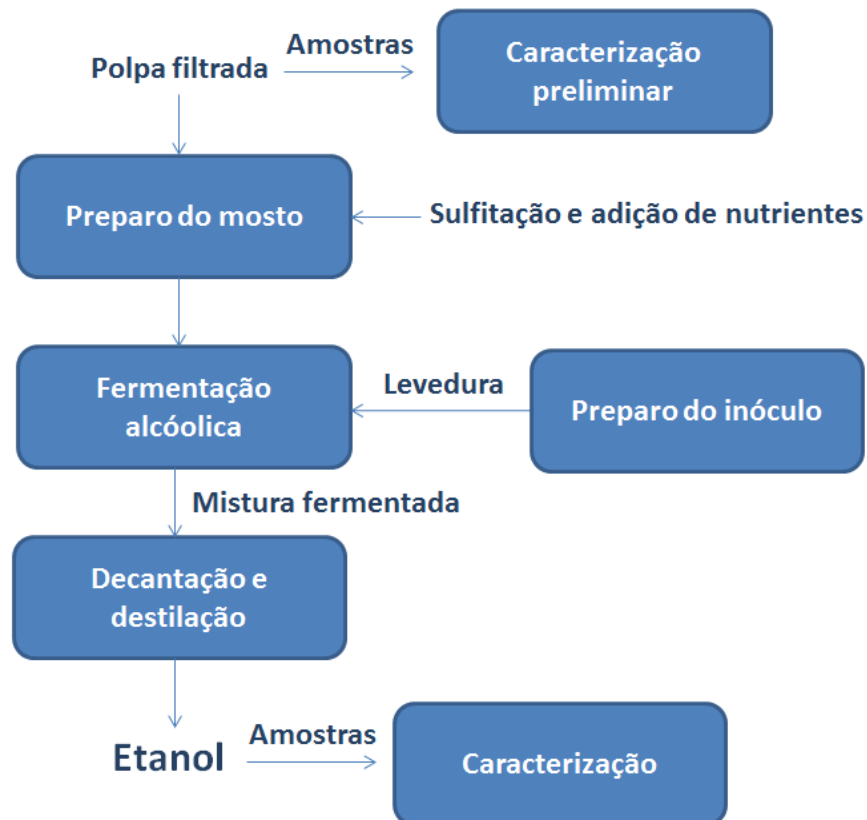


Figura 13. Fluxograma da segunda etapa de obtenção do etanol.

As reações foram realizadas em duplicatas para cada variedade de cajuí a fim de comparação dos resultados. Os resultados finais apresentaram semelhança para cada variedade.

3.1. Produção do etanol do fruto do cajuí

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Química da Faculdade do Gama (FGA), em biorreatores em batelada descontínuo de polietileno com capacidade variável de até 5 L, onde foram produzidos 1,5 L de fermentado (volume útil).

3.2. Recepção e seleção dos frutos

Os cajuís foram recebidos congelados no laboratório de Química da FGA e foram expostos à temperatura ambiente para descongelamento. Após esta etapa, os frutos foram lavados e escolhidos, mediante o descarte daqueles que apresentaram características indesejáveis, como por exemplo, o tempo de maturação avançado. Os frutos passaram por uma seleção para eliminar os que estavam machucados,

verdes ou muito maduros. A seleção é um ponto importante para garantir um produto de boa qualidade, visto que os frutos machucados, verdes e muito maduros apresentam fermentação indesejável, comprometendo a qualidade do etanol.

3.3. Lavagem dos frutos

As lavagens foram feitas em uma solução de hipoclorito de sódio (NaClO) de concentração 2,5% (p/p) visando eliminar os microrganismos e as sujeiras mais grosseiras aderidas aos frutos. Os frutos foram imersos na água durante 15 minutos. Em seguida realizou-se uma nova lavagem em água corrente objetivando a retirada das sujeiras finas e, principalmente, para eliminar o resíduo de cloro remanescente da lavagem anterior.



Figura 14. Lavagem dos frutos com solução de NaClO .

3.4. Pesagem dos frutos

As pesagens foram realizadas em uma balança analítica (Marca - Gehaka), com o objetivo, ao fim do processo, de verificar o rendimento da produção. Foi feita a pesagem da polpa e dos resíduos-bagaço. Após essa etapa, os frutos foram cortados para que pudessem ser centrifugados.

3.5. Extração da polpa e armazenamento

A extração da polpa foi realizada com o auxílio de uma centrífuga (Marca - Mondial). Em seguida, a polpa foi colocada volumetricamente em embalagens de 1,5 L, fazendo a etiquetagem e armazenando em freezer com a finalidade de prolongar a vida útil, mantendo-a em um nível mínimo a respiração e a perda de água. A Figura 15 mostra o suco logo após ser extraído, apresentando grande quantidade de pectina.



Figura 15. Extração do suco do cajuí amarelo.

3.6. Clarificação e filtração

A clarificação foi realizada utilizando uma solução de gelatina a 10% (comercial, incolor e inodora, Royal), em uma proporção de 6 mL.L⁻¹ de suco, deixando em seguida o mosto por 24 h na geladeira para promover uma melhor floculação da gelatina com a pectina.

Logo em seguida, foi feita uma filtragem através de tecidos de algodão previamente limpos e esterilizados em estufa, fazendo-se torções para a direita e para a esquerda, de forma, que o mosto apresentasse um aspecto mais límpido do que antes desta etapa, separando a pectina que floculou com a gelatina do suco clarificado.

A clarificação foi realizada com o objetivo de remover a pectina que é um polissacarídeo encontrado em nível mais elevado em frutos de origem tropical. Sua presença no mosto pode ocasionar o surgimento de uma substância conhecida como metanol que é altamente tóxica e indesejada ao processo. A Figura 16 mostra o estado do suco antes (1) e após a clarificação (2).

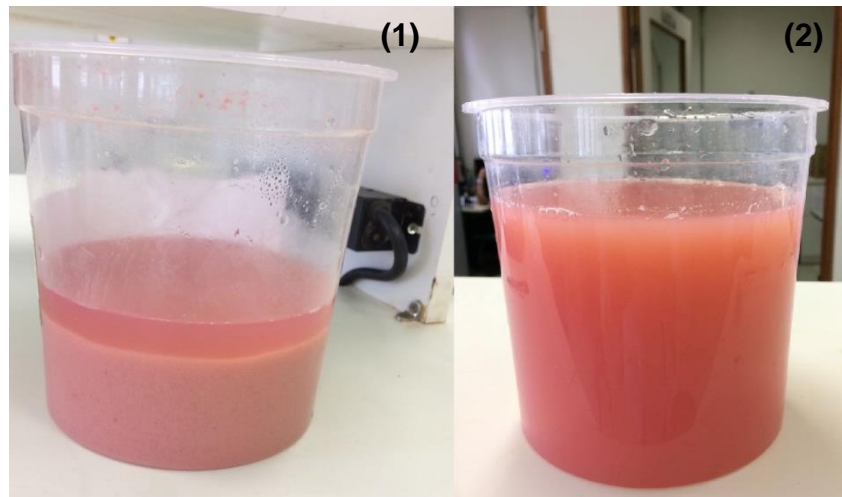


Figura 16. Suco do cajuí vermelho antes da clarificação (1) e após a clarificação (2) sem a pectina.

3.7. Análises do mosto

3.7.1. Sólidos solúveis totais (°Brix)

A análise de sólidos solúveis totais foi feita por leitura em refratômetro analógico e expresso em °Brix. As medidas foram realizadas antes, durante e após a fermentação, para quantificação dos açúcares consumidos e geração da curva de fermentação.

3.7.2. Medição de pH

A medição do pH foi feita a partir de um medidor de pH portátil do tipo caneta com o intuito de avaliar a acidez presente no mosto e a correção a ser feita antes da fermentação.

3.7.3. Acidez total titulável (ATT)

A acidez total titulável foi conduzida a partir do método 221/IV de Métodos físico-químicos para análise de alimentos. Este método consiste em uma titulação

para neutralização dos ácidos de 50 mL de uma amostra com solução padrão de NaOH 0,1 mol L⁻¹, utilizando a fenolftaleína como indicador. A acidez total (AT) foi calculada a partir da Equação 2 (ADOLFO, 2005), onde se dividiu o valor por 10 para que o resultado ficasse na unidade desejada.

$$ATT = \frac{n \times M \times f \times PM}{10 \times V} \times \text{g de ácido acético por 100 mL de amostra} \quad (2)$$

onde:

ATT = acidez total titulável (g mL⁻¹);

n = volume gasto na titulação da solução de NaOH (mL);

M = molaridade da solução de NaOH (M);

f = fator de correção da solução de NaOH, onde foi utilizado valor unitário nesta análise;

PM = peso molecular do ácido acético (60 g);

V = volume da amostra (mL).

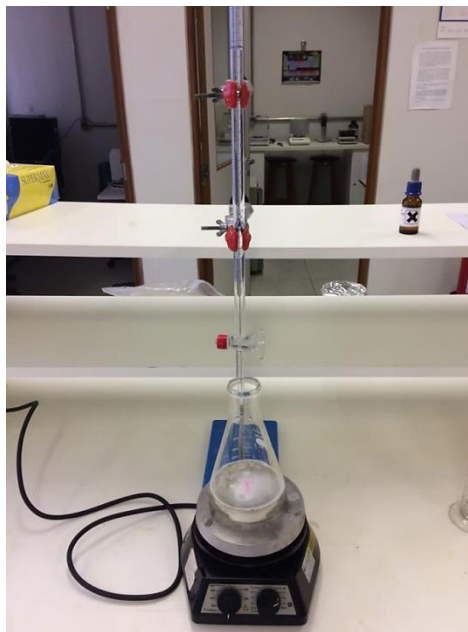


Figura 17. Aparato utilizado para verificação da acidez total titulável.

3.7.4. Rendimento em peso (RP)

O rendimento em peso foi calculado para quantificar a quantidade de mosto extraído para cada amostra de cajuís centrifugados. O rendimento foi calculado com a Equação 3:

$$RP = \frac{VM}{P} \text{ mL de mosto por g de cajuí} \quad (3)$$

onde:

RP = rendimento em peso (mL g^{-1});

VM = volume do mosto extraído (L);

P = peso dos cajuís centrifugados (g).

3.8. Preparo do mosto: correção de pH, chaptalização, sulfitação e adição de nutrientes

A correção do pH foi feita mediante adição de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH até que o pH do mosto chegasse em um valor próximo de 5.

Com a adição da solução de NaOH para correção do pH do mosto houve diluição dos sólidos solúveis totais, diminuindo assim o °Brix do mosto. Desta forma foi adicionada sacarose ao mosto a fim de corrigi-lo para o valor de °Brix original.

A sulfitação foi realizada com a finalidade de desinfetar a polpa, prevenindo a ocorrência de situações indesejáveis durante a fermentação. O uso de agentes antioxidantes é frequentemente utilizado para evitar reações oxidativas, como degradação de vitaminas, degradação de carotenóides, reações de escurecimento com compostos fenólicos (BORENSTEIN, 1987) e proliferação de microrganismos.

A chaptalização é o método que se adiciona sacarose ao mosto a fim de aumentar os sólidos solúveis totais, aumentando o °Brix, para correção e açúcares ou outros fins. Após a etapa de filtração e correção de pH, o °Brix do mosto diminuiu de 12 para 10,8 °Brix, desta forma foi adicionado açúcar até que se obtivesse o mesmo valor original do suco de cajuí.

O metabissulfito de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$) (VETEC), foi adicionado ao mosto em uma concentração de 0,3 g para cada L de suco clarificado. Dissolvendo-se previamente o sal em uma porção de polpa e, a seguir, com agitação, foi misturada essa solução ao restante do líquido.

A adição dos nutrientes fósforo e nitrogênio foi realizada visando suplementar, satisfatoriamente, as necessidades do microrganismo. Esses dois nutrientes foram adicionados à polpa nas formas de fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4)

(VETEC), e sulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ (VETEC, P.A), nas concentrações de 0,6 e 0,2 g L⁻¹ de polpa, respectivamente.

3.9. Fermentação

A fermentação é a etapa de inoculação do microrganismo ao mosto para que ele consuma o substrato e produza álcool. O microrganismo utilizado foi a levedura *Saccharomyces cerevisiae* (fermento de panificação, marca Dona Benta, 70% de umidade), utilizado por ser mais fácil de ser adquirido no comércio ao contrário de outras leveduras selecionadas, por exemplo, que seriam adquiridas em bancos de cepas. A fermentação foi conduzida em reator de batelada de polietileno, agitado com agitadores magnéticos (Quimis), com capacidade de 5 L e a levedura foi adicionada em uma proporção 15 g L⁻¹ de mosto. As análises da fermentação foram realizadas em intervalos de h em h e o término da fermentação se deu quando as concentrações de °Brix alcançaram valores próximos de 0,0 ou se mantiveram constantes. A Figura 18 mostra a adição da levedura ao mosto para o início da fermentação.



Figura 18. Adição de leveduras ao mosto.

3.10. Decantação

Finalizada a fermentação, o fermentado foi levado à geladeira por 24 h para facilitar a decantação da levedura, pelo fato da levedura ser menos solúvel a baixas

temperaturas. Dessa forma, após 24 h foi feita à primeira separação do fermentado e da levedura. Essa etapa foi repetida outras vezes, até que se eliminasse a maior quantidade de levedura possível. A Figura 19 exemplifica o processo de decantação em que se observa a levedura concentrada na parte inferior do béquer.

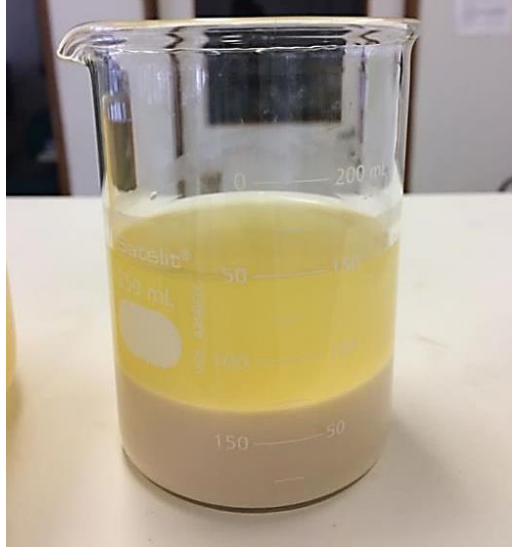


Figura 19. Decantação da levedura após o processo de fermentação.

3.11. Análises do fermentado

O fermentado é o mosto após o processo de fermentação, onde se encontram leveduras mortas, etanol e outros componentes formados durante o processo. Desta forma algumas técnicas foram empregadas para verificar a formação de etanol e o rendimento do processo.

3.11.1. Teor alcólico

O teor alcólico final ($^{\circ}\text{GL}_{\text{final}}$) foi analisado por meio de um ebuliômetro (Figura 20), onde a partir das diferentes temperaturas de ebulição do fermentado e da água, calcula-se o teor por conversão em régua própria do equipamento. Para a construção da curva de fermentação, as estimativas dos teores alcoólicos durante a fermentação foram quantificadas a partir das leituras de $^{\circ}\text{Brix}$ do refratômetro e transformação desses valores em peso específico, a partir da Equação 4 e o cálculo final realizado a partir da Equação 5. A Equação 4 é derivada da tabela internacional de conversão de sucrose feita pelo departamento de agricultura dos Estados Unidos, onde as constantes da equação foram calculadas a partir da linearização dos dados

da tabela (1981) e a Equação 5 das relações da equação geral de fermentação, onde a constante multiplicativa é derivada das proporções de CO₂ e etanol da equação. A Equação 5 oferece estimativas para as análises, expressas em mL de etanol em 100 mL de amostra, também conhecido como °GL (FERREIRA, 2013). Estas estimativas foram feitas devido o baixo volume de mosto na fermentação e a impossibilidade da retirada de 50 mL de amostra a cada h para realização da técnica de ebulliometria.

$$SG = \frac{^{\circ}\text{Brix}}{268,6 - \left(\frac{^{\circ}\text{Brix}}{258,2} \times 227,1\right)} + 1 \quad (4)$$

onde:

SG = peso específico;

°Brix = medida do refratômetro.

$$^{\circ}\text{GL} = (\Delta\text{SG}) \times 131 \quad (5)$$

onde:

°GL = graus de Gay-Lussac (mL de etanol/100 mL de amostra);

ΔSG = variação do peso específico a cada h de fermentação.



Figura 20. Ebulliômetro.

3.11.2. Eficiência do processo

A eficiência do processo foi calculada a partir da Equação 6, com a relação entre o rendimento teórico e o rendimento experimental final da fermentação medido a partir do ebuliômetro.

$$\eta = \frac{Y_p}{Y_t} \times 100 \quad (6)$$

onde:

η = eficiência do processo (%);

Y_p = rendimento experimental (g L^{-1});

Y_t = rendimento teórico (g L^{-1}).

3.11.3. Fator de rendimento

O fator de rendimento foi calculado a partir da Equação 7, com a relação entre o teor alcóolico final e a quantidade de substrato consumido durante a fermentação. Este valor mostra o rendimento em conversão de etanol a partir de todo o açúcar consumido durante a fermentação, levando em consideração a estequiometria da equação de fermentação, onde o valor máximo que este parâmetro pode atingir é 0,511.

$$Y_{P/S} = \frac{Y_p}{\Delta S} \quad (7)$$

onde:

$Y_{P/S}$ = fator de rendimento;

Y_p = rendimento experimental (g L^{-1});

ΔS = variação de substrato (sacarose) (g L^{-1}).

3.11.4. RMN ^1H

As amostras foram analisadas em um espectrômetro Brunner Avancer III HD, 14 T e frequência de 600 MHz, utilizando o óxido deuterado como solvente e referência dos espectros. O espectro foi equipado com sonda BBFO de 5 mm de diâmetro, com intervalos de pulsos de 1,0 s e com 16 transientes. Os espectros foram analisados por meio do programa 2D RMN *processor*.

3.12. Destilação

A destilação ocorreu em um aparato de destilação simples e durante 3 h, até que se observasse que não estava mais passando vapor pelo condensador. O aparato utilizado é mostrado na Figura 21.

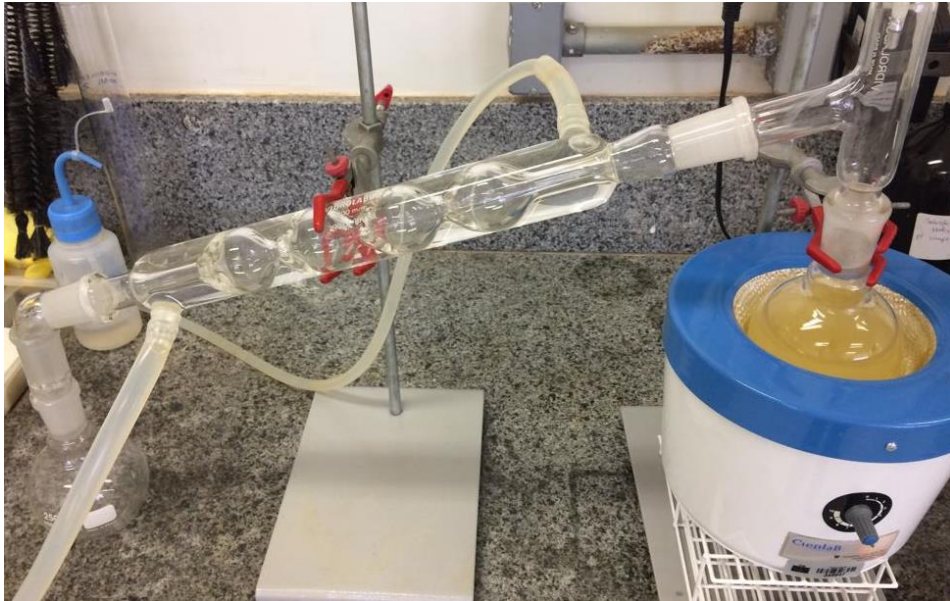


Figura 21. Aparato utilizado para destilação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análises físico-químicas do mosto

Na Tabela 4 estão apresentados os valores obtidos da análise do mosto antes da fermentação para ambas as variações de cajuí.

Tabela 4. Parâmetros medidos do mosto antes da fermentação.

Parâmetros medidos	Variedade do cajuí	
	CV	CA
°Brix	11,8 ± 0,1	12 ± 0,1
pH	3,9 ± 0,05	3,5 ± 0,05
ATT (g de ácido acético / 100 mL de amostra)	0,716 ± 0,03	0,792 ± 0,01
RP (mL de mosto / g de cajuí)	0,736 ± 0,01	0,696 ± 0,02

Os sólidos solúveis totais em frutos apresentam relação direta com a quantidade de açúcar presente no suco extraído, pois quanto maior a quantidade de açúcar, maior será o teor de sólidos solúvel e conseqüentemente, menor a

quantidade de açúcar a ser adicionado ao mosto, diminuindo os custos de produção (COSTA *et al.*, 2004).

Os sólidos solúveis totais caracterizados neste trabalho apresentaram valores semelhantes aos indicados por outros trabalhos feitos com o cajuí, porém em outras regiões de colheita. As variedades de cajuí deste trabalho apresentaram valores entre 11,8 (CV) e 12 °Brix (CA). Rufino (2004) obteve resultados semelhantes com variação de 11,27 a 16,83 °Brix, analisando 23 matrizes de fruto do cajuízeiro piauiense. Gomes *et al.* (2008) obtiveram média de 13,76 °Brix para cajuís na região de Teresina. Oliveira & Junior (2010) encontraram valores semelhantes a este trabalho, com variação de 10,11 a 12,44 °Brix, levando em consideração que os frutos foram colhidos em regiões do estado de Goiás, que são próximas às regiões de colheita dos frutos deste trabalho, mostrando a relação da região de plantio com o valor de sólidos solúveis totais.

Valores superiores de sólidos solúveis ao cajuí foram encontrados em outras frutas do Cerrado. Nascimento *et al.* (2014) quantificaram 17,04 °Brix para a mangabeira e Cordeiro *et al.* (2015) 13,14 °Brix para a pitaya rosa. Nestes últimos casos, mangabeira e pitaya rosa, a polpa é a parte da fruta mais consumida e mais comercializada na área de alimentos, ao contrário do cajuí, onde a castanha é a parte do fruto com maior valor agregado. Este fator impossibilita o uso dessas polpas para produção de outros subprodutos, como o etanol, desde que já são comercializadas industrialmente para setores alimentícios, colocando o cajuí como destaque para produção de etanol.

Em 2017, ainda não existia regulamentações de qualidade para polpas do cajuí, porém a Instrução Normativa N° 1, de 07 de janeiro de 2000 do MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) regulamenta a polpa do caju e levando em consideração a semelhança com a fruta deste trabalho é possível compará-las. Esta instrução Normativa qualifica o valor mínimo de sólidos solúveis para o caju como 10 °Brix, o que coloca a polpa do cajuí dentro dos padrões de qualidade do MAPA, comparando-a com a do caju.

O potencial hidrogeniônico (pH) encontrado neste trabalho foi de 3,9 e 3,5 para o CV e CA respectivamente, demonstrando que a variedade de cor avermelhada das regiões do Goiás é menos ácida do que a variedade de cor amarelada. Estas diferenças acontecem em função da dependência de certos fatores na qualidade final do fruto, como solo, temperatura, tempo de plantação e

região de plantio, que podem influenciar no pH da fruta (MATTIUZ, 2007). O pH do cajuí deste trabalho não difere muito entre as variedades encontradas, Oliveira & Junior (2010) encontraram uma variação de 3,32 a 3,76 em cajuís do Goiás e Rufino (2014) encontrou uma média de 3,90 para os cajuís do Piauí.

Para a fermentação, o pH pode estar na faixa de 4,0 a 5,0, porém o ponto ótimo para uma fermentação é um pH na faixa entre 4,5 e 5,5 (LIMA *et al.*, 2001). Desta forma foi corrigido o valor do pH dos mostos para 4,5 com solução 0,5 mol L⁻¹ de NaOH, a fim de enquadrá-los no pH ideal para uma boa fermentação e observar o seu efeito sobre o resultado final da fermentação.

A ATT quantificada neste trabalho apresentou variação entre 0,716% para CV e 0,792% para CA, demonstrando que há mais ácidos livres na variedade amarela do cajuí, também observado pelo valor superior de pH do CA. Rufino (2004) encontrou um valor médio de 0,72% para os cajuís do Piauí. Gomes *et al.*, (2008) encontraram valores também semelhantes para a ATT do cajuí, encontrando uma média de 0,77%. Estes resultados mostraram que esse parâmetro não possui grande diferença entre diferentes regiões de colheita. Comparando os frutos do Cerrado, o cajuí possui um valor de ATT mediano, o que possibilita uma menor correção do pH do mosto, pois apresenta faixa de pH próxima à faixa esperada para a fermentação. Isto pode ser observado com resultados obtidos por Nascimento *et al.* (2014) com frutos de mangabeira com ATT de 0,98% e Cardoso (2011) com ATT de 0,54% com frutos de araticum.

Os valores de RP calculados foram de 0,736 para o CV e 0,696 para o CA mostrando que a variedade de CV deste trabalho apresentou polpa mais sucosa em relação ao CA. Estes valores indicaram qual parcela do peso da polpa foi centrifugada em mosto, onde o CV, com melhor resultado, apresentou cerca de 73% de rendimento em mosto a partir de sua polpa. Resultados semelhantes foram obtidos por Silva *et al.* (2010) que analisou o rendimento em polpa do cajuí ocidental e obteve eficiência 86,04%, este valor superior é explicado pelo tamanho do cajuí ocidental em comparação com o cajuí.

4.2. Análises do desempenho da fermentação alcoólica

As Figuras 22 e 23 descrevem o processo fermentativo de ambas as variedades de cajuí, onde é mostrado o consumo de açúcares assim como o percentual de etanol que foi produzido.

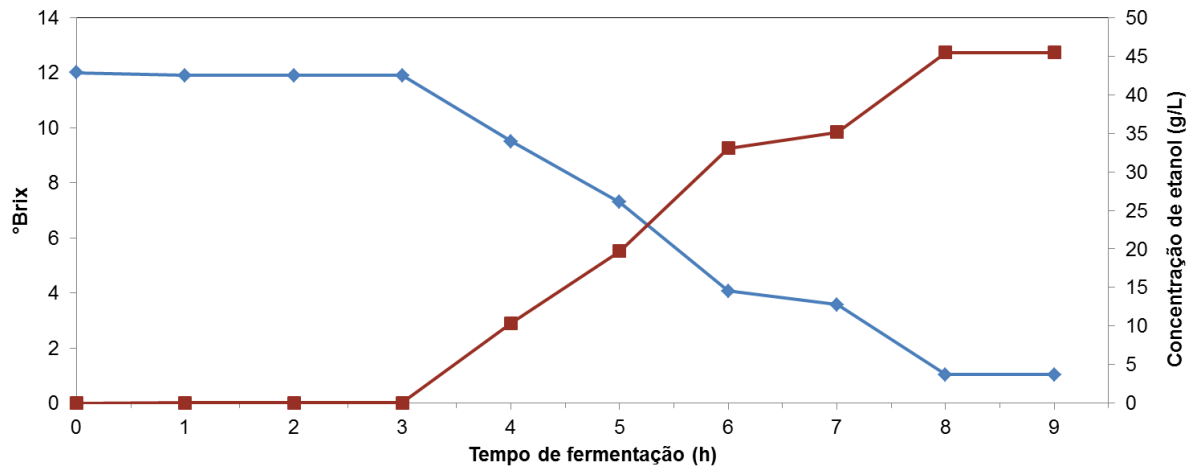


Figura 22. Cinética da fermentação do CV com (♦) °Brix e (■) g L⁻¹ de etanol.

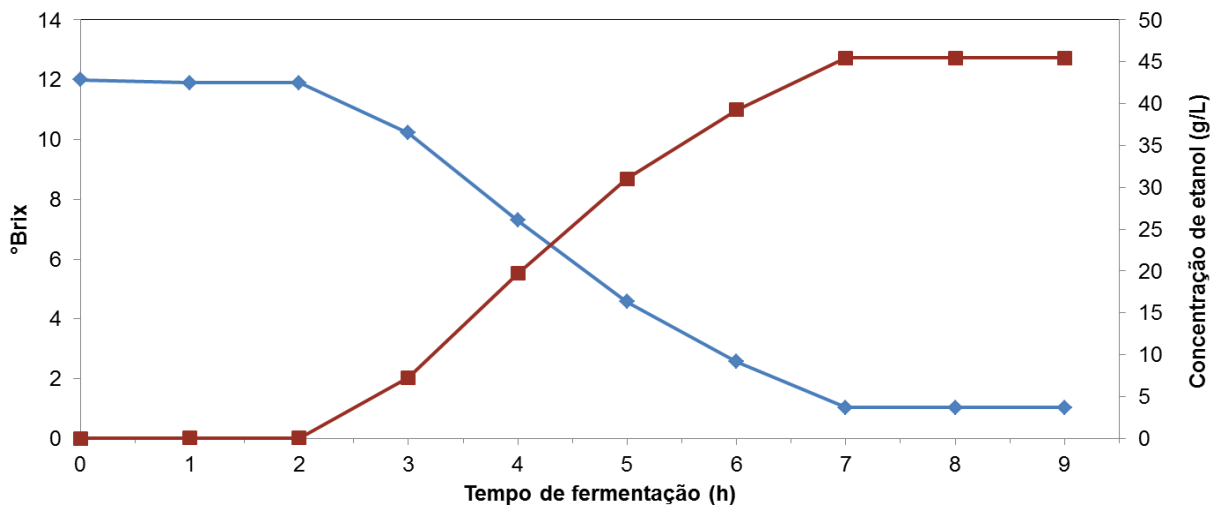


Figura 23. Cinética da fermentação do CA com (♦) °Brix e (■) g L⁻¹ de etanol.

O começo da fermentação apresentou diferença para ambos os cajuís. Para o CA, após 2 h, houve desprendimento de bolhas no mosto (Figura 22), indicando formação de CO₂ e início da fermentação. Para o CV, o início só foi observado após 3 h (Figura 23). Esse retardo do começo da reação pode ser causado por vários fatores inibidores, como aeração, temperatura, pH e substrato no mosto (SOUSA & MONTEIRO, 2012). Além disso, a presença de partículas sólidas suspensas no mosto pode afetar e inibir as leveduras na reação de fermentação. Dessa forma, a etapa de clarificação se torna uma das mais importantes do processo, onde a pectina, polissacarídeo ramificado, é removida do mosto (ZZONRI & MENEGUZZO, 1996). A variedade CV apresentou um maior nível de pectina mesmo após a etapa de filtração, podendo ter afetado o início da fermentação.

Para as duas fermentações, foi observado um maior nível de desprendimento de bolha entre 4 e 7 h de reação, onde houve um maior nível de formação de etanol

em ambas as variedades. Entre 7 e 8 h, as fermentações encerraram para as duas variedades, não sendo observado mais desprendimento de bolhas e toda levedura havia sido decantada para o fundo do reator.

As Figuras 22 e 23 também demonstraram que o comportamento das leveduras no meio reacional está de acordo com a literatura, onde a primeira fase ocorreu entre 0 e 3 h, em que as leveduras se reproduziram, havendo pouca formação de etanol, na segunda fase, etapa de maior índice de metabolismo celular, ocorrida entre 3 e 8 h, as leveduras consumiram o substrato gerando assim o etanol e a terceira fase, que ocorreu entre 8 e 9 h, as leveduras encerraram suas reações metabólicas causando a morte e decantação das mesmas (BORZANI, 2001).

Pesquisas utilizando o cajuí como biomassa para produção de etanol ainda não foram realizadas, desta forma, os resultados foram comparados com o caju ocidental comum, uma vez que alguns estudos acerca da produção de etanol já foram realizados com essa biomassa e o mesmo apresenta grande similaridade com o cajuí.

O tempo de fermentação é influenciado pelo tipo de fruta, modo de preparação do mosto, condução da fermentação, temperatura e pH iniciais, tipo de levedura e características físico-químicas da biomassa (SOUSA & MONTEIRO, 2012). Dessa forma, as frutas podem apresentar perfis diferentes para a reação de fermentação. Neste trabalho, a fermentação durou 8 h até a decantação das leveduras, indicando o término da reação. Pinheiro (2011) encontrou um tempo de fermentação de 10 h para o caju ocidental normal, assim como Sousa *et al.* (2012) que para a mesma espécie de caju encontraram um tempo de fermentação de 6 h, valores que ficaram próximos das reações estudadas neste trabalho. Algumas frutas apresentaram outros tempos de fermentação, a exemplo da amora-preta, onde Ferri & Saggin (2014) encontraram um tempo de fermentação de 72 h, demonstrando que o tempo de fermentação pode ser influenciado por vários fatores e características das frutas.

A Figura 24 mostra o comportamento da temperatura e pH durante a fermentação. Para ambas as variedades esses dois parâmetros apresentaram mesmo comportamento. O pH começou em 4,5 e durante a fermentação decresceu até chegar a um valor de 4,1, esse decréscimo pode indicar que durante o processo de fermentação houve liberação de ácidos orgânicos e também a formação do íon hidrogênio associado ao crescimento das leveduras (MUNIZ *et al.*, 2002). Muniz *et*

al. (2002) também observaram uma variação mínima no pH durante o processo de fermentação da mangaba, com 10 °Brix, onde houve variação de 3,31 para 3,08.

A temperatura apresentada na Figura 24 apresenta comportamento crescente a partir do início da reação, chegando a um valor máximo de 33 °C a partir de 4 h de fermentação. O aumento de temperatura no meio reacional está associado à atividade das leveduras, que por meio de processos exotérmicos, liberam energia ao sintetizar os compostos sacarídeos (SOUSA & MONTEIRO, 2012). A reação aconteceu de forma normal, mesmo com elevação de temperatura, pelo fato da *Saccharomyces cerevisiae* conseguir se adaptar e se reproduzir sob condições de temperatura de até 40 °C (PINHEIRO, 2011). Para Sousa & Monteiro (2012), que estudaram os fatores que influenciam a reação de fermentação, a faixa ideal de temperatura está entre 26 e 32 °C, assim, a temperatura da reação deste trabalho se manteve dentro do limite a partir das 3 h de reação.

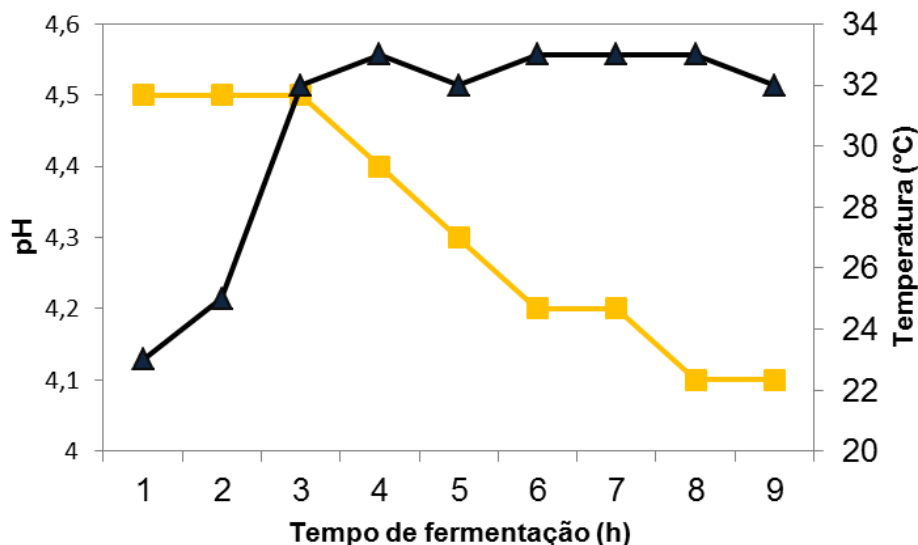


Figura 24. Comportamento da temperatura (▲) e pH (■) durante a fermentação.

A Tabela 5 descreve os parâmetros medidos após o processo de fermentação dos cajuís. Os teores alcoólicos encontrados neste trabalho variaram de 5,6 para o CV e 5,7 °GL para o CA, mostrando que os açúcares consumidos durante o processo foram transformados proporcionalmente em etanol. A diferença do teor alcoólico foi devido a diferença de °Brix do mosto. A concentração de etanol em p/v para os fermentados foram 44,2 e 45 g L⁻¹ para o CV e CA, respectivamente. Neto *et al.* (2006) em seus trabalhos com fermentado de caju obtiveram concentração de etanol de 58 g L⁻¹, levando em consideração que o fermentado foi chaptalizado até

14,6 °Brix. Pinheiro (2011), com 10 h de fermentação de mosto de caju. obteve concentração de 45 g L⁻¹ com concentração final de 1 °Brix. Esses resultados foram semelhantes aos encontrados nos fermentados de cajuís deste trabalho, sendo que o fermentado do CA foi caracterizado com 45 g L⁻¹ e 1,03 °Brix. Algumas frutas do Cerrado foram analisadas para obtenção de etanol por Muniz *et al.* (2002) onde foram obtidas concentrações alcólicas de 66,28, 78,90 e 77,32 g L⁻¹ para frutos de ata, ciriguela e mangabeira respectivamente.

Tabela 5. Parâmetros medidos após o processo de fermentação das duas variedades de cajuí.

Parâmetros medidos após a fermentação	Variedade do cajuí	
	CV	CA
Teor alcóolico final (°GL _{final})	5,6 ± 0,05	5,7 ± 0,05
Y _p (g L ⁻¹)	44,2 ± 0,05	45,0 ± 0,05
Y _t (g L ⁻¹)	56,8 ± 0,05	57,8 ± 0,05
η (%)	77,8%	77,9%
Y _{P/S}	0,40 ± 0,002	0,40 ± 0,002
°Brix _{final}	1,03 ± 0,1	1,03 ± 0,1
pH _{final}	4,1 ± 0,05	4,1 ± 0,05
Temperatura final (°C)	31	31

A eficiência dos fermentados em média foi de 77,9%, indicando uma boa conversão, considerando que não foi utilizado nenhum método de chaptalização durante o processo de fermentação e as leveduras não foram inoculadas previamente. Este valor indicou que a partir do substrato disponível, as leveduras sintetizaram 77,9% em etanol, levando em consideração que 5% dos açúcares são metabolizados pela levedura para adquirir energia química celular. Para alcançar valores de eficiência maiores que 90%, o mosto precisa estar em condição ideal de assepsia, além das leveduras serem selecionadas e inoculadas previamente em condições de temperatura e pH específicas (HAMELINCK *et al.*, 2005), estes aspectos podem explicar a eficiência de 77,9% deste trabalho. Pinheiro (2011) obteve eficiência de 90% com o fermentado de caju, utilizando meio de cultura específica com peptona e dextrose, que faz com que a eficiência da fermentação aumente, visto que as leveduras se reproduzem antes do início da fermentação e são inseridas com alto valor de atividade química no mosto.

O valor do fator de rendimento (Y_{P/S}) está ligado à equação de fermentação alcóolica, onde seu valor máximo teórico atinge 0,511. Neste trabalho foi calculado o

valor de 0,40 para este parâmetro indicando um bom rendimento da reação. Pinheiro (2011) calculou um valor de 0,42 para este mesmo parâmetro com fermentado de caju, utilizando meio de cultura suplementado e específico. Este parâmetro depende da quantidade de açúcares livres disponíveis para a levedura fermentar, de forma que, outros trabalhos conseguiram maiores valores como rendimento total. Fiorio & Dalposso (2011) encontraram 0,51 para o fermentado de uva-do-japão e Ferri & Saggin (2014) 0,46 utilizando amora-preta.

4.3. Análises por RMN ^1H

A ressonância magnética nuclear de hidrogênio é uma análise que proporciona informações sobre o número e a vizinhança química dos átomos de hidrogênio em uma determinada molécula, apresentando sinais que são proporcionais ao número total de hidrogênios vizinhos, de forma que a multiplicidade do sinal é analogamente influenciada por esses parâmetros. Desta forma, em um espectro de RMN ^1H , um sinal tripleto significa o acoplamento com dois hidrogênios vizinhos e um sinal quadripleto com três hidrogênios vizinhos. Para se analisar um espectro de RMN, observa-se a absorção em função do deslocamento químico (δ) em parte por milhão (ppm) (SILVA *et al.*, 2008). Pelo espectro de RMN ^1H (Figuras 25 e 26), foram identificados dois sinais (Tabela 6) característicos da molécula de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). O primeiro representa um quadripleto (CH_3) e o segundo um tripleto (CH_2). Um terceiro sinal correspondente a um dubleto (OH) não foi identificado, em função da faixa de diluição do solvente (o óxido deuterado) que foi utilizado como referência (GOTTLIEB *et al.*, 1997).

Tabela 6. Deslocamentos químicos e multiplicidades dos espectros de RMN ^1H do etanol obtido a partir das variedades de cajuí.

Espectro	Posição	δ (ppm)	Multiplicidade
CV	C-H ₃	1,20	Tripleto
	C-H ₂	3,67	Quadripleto
	D ₂ O	4,79	Singleto
CA	C-H ₃	1,17	Tripleto
	C-H ₂	3,65	Quadripleto
	D ₂ O	4,79	Singleto

Os espectros das Figuras 25 e 26 apresentaram grande semelhança quanto à distribuição de sinais, pois ambos apresentam apenas etanol e água em sua composição e possuem graduação alcóolica na mesma faixa de valores. A diferença dos tamanhos dos picos pode ter sido causada pela quantidade de água que foi destilada junto com o etanol, diluindo assim, a solução final destilada. Os sinais dos espectros dependem de vários parâmetros e um deles é a concentração do composto analisado, explicando assim a diferença encontrada no tamanho dos sinais (EDWARDS, 2009).

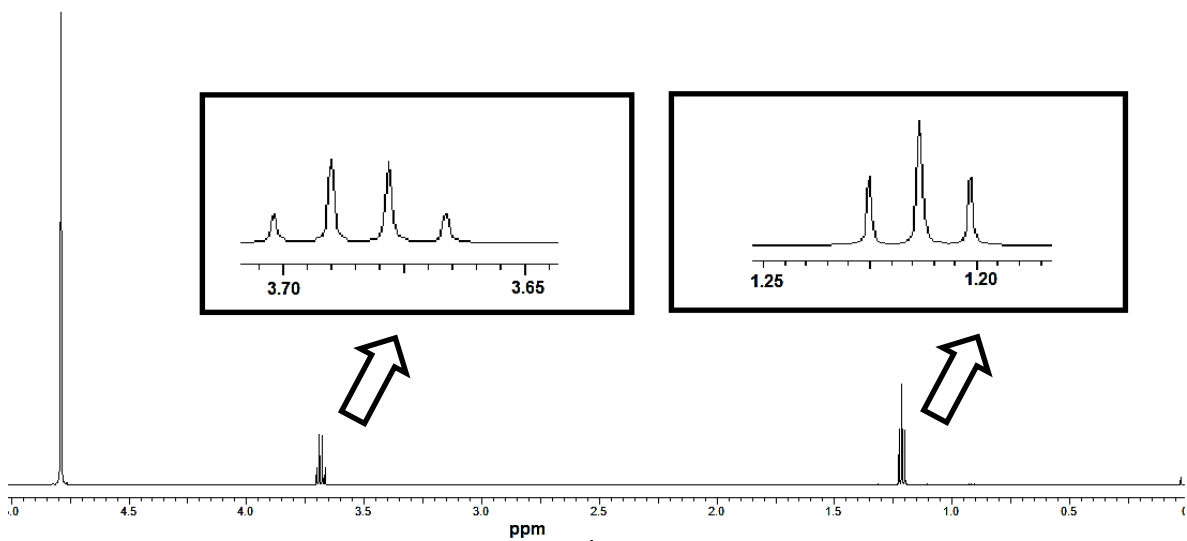


Figura 25. Espectro de RMN ^1H do etanol obtido a partir do CV.

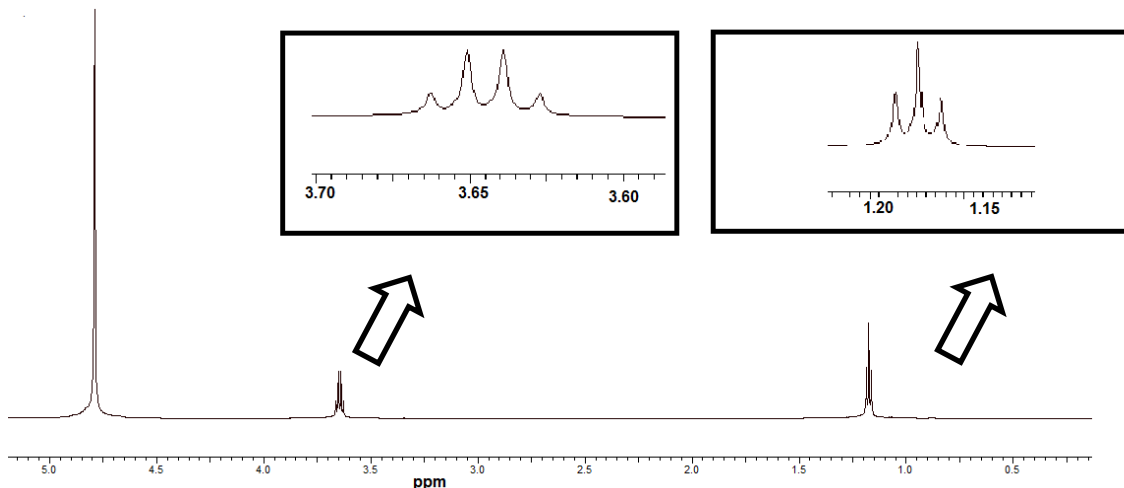


Figura 26. Espectro de RMN ^1H do etanol obtido a partir do CA.

De forma a validar a produção de etanol a partir das variedades do cajuí, a ordem de grandeza das regiões do espectro foi comparada com outros trabalhos. Gottlieb *et al.* (1997) descreveram várias moléculas em espectros de RMN ^1H com

determinados solventes, com o etanol dissolvido em D₂O encontraram o tripleto característico do CH₃ em 1,17 ppm e o quadripleto característico do CH₂ em 3,65 ppm, validando a região encontrada nos espectros deste trabalho pois a mínima diferença no espectro do CV pode ser explicada por erros de escala dos diferentes programas capazes de processar os sinais gerados. López-Rituerto *et al.* (2009) ao construírem uma curva analítica para identificar compostos em vinhos, conseguiram quantificar o sinal principal do etanol (CH₃) em 1,18 ppm, valor bem próximo aos encontrados nesse trabalho, 1,17 e 1,20 ppm para CV e CA, respectivamente. Desta forma, esta análise valida a presença de etanol na mistura hidroalcoólica obtida após etapa de destilação. Os outros componentes podem ser observados utilizando diferentes tipos de solventes ou outra especificidade do RMN como de carbono capaz de identificar os outros compostos que foram formados durante a fermentação.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos conclui-se que as reações de fermentação ocorreram com êxito e a produção de etanol a partir do cajuí é viável. O fermentado alcoólico do cajuí pode ser considerado promissor devido o aproveitamento do pendúnculo da fruta, parte essa que não tem valor agregado comparado à castanha deste fruto e também por não possuir trabalhos em desenvolvimento na literatura.

A polpa extraída do cajuí utilizado apresentou propriedades físico-químicas semelhantes aos encontrados em outros trabalhos, demonstrando um valor de °Brix alto para frutas da região do Cerrado, e demonstrando valores apreciáveis para a acidez total titulável e pH.

Os valores de rendimento em peso (RP) mostraram que a variedade de CV deste trabalho apresentou polpa mais sucosa em relação ao CA, cerca de 73% de rendimento em mosto.

Com relação à cinética fermentativa, o início da fermentação apresentou diferença para ambas as variedades de cajuís. Para o CA, a fermentação iniciou após 2 h, para CV o início só foi observado após 3 h, fato que pode ser justificado pela presença de partículas sólidas suspensas no mosto que afetam e inibem as leveduras na reação de fermentação. Para ambas as variedades de cajuí, as reações finalizaram em 8h.

A técnica de RMN ^1H validou a produção de etanol deste trabalho por comparação a outros trabalhos que apresentaram mesma região de absorção no espectro para o etanol.

Os resultados obtidos por ebulliometria mostraram que os teores alcoólicos variaram de 5,6 para o CV e 5,7 °GL para o CA, mostrando que os açúcares consumidos durante o processo foram transformados proporcionalmente em etanol.

Os resultados de pH obtidos mostraram que o cajuí amarelo apresentou valor ligeiramente mais baixo, indicando maior acidez. Esse valor corrobora com os valores de acidez titulável.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADITIYA, H. B.; MAHLIA, T. M. I.; CHONG, W. T.; NUR, H.; SEBAYANG, A. H. **Second generation bioethanol production: A critical review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 66, p. 631-653, 2016.

ADOLFO, L. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Edição IV. 1ª Edição, 2005.

ALBARELLI, J. **Produção de açúcar e etanol de primeira e segunda geração: simulação, integração energética e análise econômica**. 2013.

ALVES, H. P. S.; REIS, E. F.; CARVALHO, R. S.; PINTO, J. F. N. **Variabilidade Morfológica de Frutos e Pseudofrutos de Acessos de Cajuí (Anacardium Humile A. St. Hill)**. In: 6º Congresso Brasileiro de Melhoramento de Plantas, Búzios. Anais, SBMP. 2011. p. 1-5.

AMORIM, H. V.; BASSO, L. C.; ALVES, D. M. G. **Processos de produção de álcool: controle e monitoramento**. Piracicaba: USP, 1996.

AQUINO, A. F.; BIDÔ, É. S.; GALVÃO, M. L. M.; OLIVEIRA, V. N. **O etanol da cana de açúcar: possibilidades energéticas da região de Ceará-mirim-RN**. *HOLOS*, v. 1, p. 105-125, 2014.

AZEVEDO, A. W. M.; SANTA, H. S. D.; ALVAREZ, D. C.; RIGO, M., BASTOS, R.; SANTA, O. R. D. **Estudo da Viabilidade de Obtenção de Etanol por Saccharomyces cerevisiae em Mosto de Frutos de Caqui (Diospyros kaki L.)**. *RECEN-Revista Ciências Exatas e Naturais*, v. 9, n. 2, 2009.

BARBOSA, C. **Biomassa para energia**. Editora Unicamp, 2008.

BARBOSA, L. C. A. **Introdução à química orgânica**. São Paulo: Ed. Pearson Prentice Hall, 2004.

BARROS, R. W.; ARADAS, M. E. C.; COBAS, V. R. M. **Uso de biomassa como combustível para acionamento de motores Stirling**. *Proceedings of the 5th Encontro de Energia no Meio Rural*, 2004.

BASTOS, R. K.; FRIGO, E. P.; ZANOS, E.; Santos, K. G.; ECKERT, C. T.; JUNIOR, A. M. **Produção de bioetanol de cana-de-açúcar**. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v. 2, n. 3, 2013.

BASTOS, V. D. **Etanol, álcoolquímica e biorrefinarias**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 25, p. 5-38, 2007.

BELINCANTA, J.; ALCHORNE, J. A.; TEIXEIRA DA SILVA, M. **The brazilian experience with ethanol fuel: aspects of production, use, quality and distribution logistics.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 33, n. 4, p. 1091-1102, 2016.

BHARTI, S. K.; ROY, R. **Quantitative ^1H NMR spectroscopy.** TrAC Trends in Analytical Chemistry, v. 35, p. 5-26, 2012.

BNDE/CGEE. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável.** BNDES, 2008.

BORENSTEIN, B. **The role of ascorbic-acid in foods.** Food Technology, v. 41, n. 11, p. 98-99, 1987.

BORZANI, W.; SCHMIDELL, W.; LIMA, U. D. A.; AQUARONE, E. **Biotecnologia industrial: fundamentos.** São Paulo: Edgard Blücher, v. 1, p. 254, 2001.

BOSQUEIRO, A. C. **Composição química da aguardente de cana-de-açúcar ao longo do processo de dupla destilação em alambique simples.** 2010. Tese de Doutorado. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

BROOKS, G.; CARROLL, K.; BUTEL, J. S.; MORSE, S. A.; MIETZNER, T. A. **Microbiologia Médica de Jawetz, Melnick & Adelberg-26.** AMGH Editora, 2014.

BRUICE, P. Y. **Química orgânica.** Pearson Education do Brasil, 2006.

CARDOSO, L. M. **Araticum, cagaita, jatobá, mangaba e pequi do Cerrado de Minas Gerais: ocorrência e conteúdo de carotenóides e vitaminas.** Dissertação de Mestrado (UFV), Viçosa - MG, 2011.

CARVALHO, R. S.; PINTO, J. F. N.; REIS, E. F.; SANTOS, S. C.; DIAS, L. A. S. **Variabilidade genética de cajuí (*Anacardium humile* ST. HILL.) por meio de marcadores RAPD.** Revista Brasileira de Fruticultura, v. 34, p. 227-233, 2012.

CAVALCANTE, M. R. S. D. B.; SANTOSII, L. L. G. G.; DE OLIVEIRA MARTINSIII, D. M. **Caracterização química de frutos nativos do Cerrado.** Ciência Rural, v. 38, n. 6, p. 1790-1793, 2008.

CORDEIRO, M. H. M.; SILVA, J. M. D.; Mizobutsi, G. P.; Mizobutsi, E. H.; MOTA, W. F. D. **Physical, chemical and nutritional characterization of pink pitaya of red pulp.** Revista Brasileira de Fruticultura, v. 37, n. 1, p. 20-26, 2015.

COUNCIL, I. **Lighting the way: Toward a sustainable energy future**. Copyright InterAcademy Council, 2007.

DAMASCENO, J. J. R. **Destilação: obtenção de álcool hidratado e anidro**. Uberaba, 2010. Apostila do Módulo I. Processamento na Indústria Sucroalcooleira. FAZU.

DEMIRBAŞ, A. **Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey**. Energy conversion and Management, v. 44, n. 13, p. 2093-2109, 2003.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. Material de Apoio-Curso Teórico/Prático. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos. São Carlos, 2012.

DIAS, M. O.; CUNHA, M. P.; JESUS, C. D., ROCHA, G. J.; PRADELLA, J. G. C.; ROSSELL, C. E.; BONOMI, A. **Second generation ethanol in Brazil: can it compete with electricity production?**. Bioresource technology, v. 102, n. 19, p. 8964-8971, 2011.

FERREIRA, V. S.; MARTINS, P. K. B.; TRINDADE, J. L. F.; TOZETTO, L. M. **Produção de cerveja artesanal com gengibre**. 8º encontro de engenharia e tecnologia dos campos gerais, Ponta Grossa, PR, p. 1-9, ago. 2013.

FERRI, M. J.; SAGGIN, R. **Elaboração de fermentado alcoólico de amora-preta (Rubus spp.) com mel de abelha (Apis mellifera)**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

FIORIO, J. L.; DALPOSSO, P. V. **Caracterização e fermentação alcoólica de uva-do-japão (Hovenia dulcis T.) visando produção de vinagre**. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

GODINHO, Justin M.; CARROLL, Felix A.; QUINA, Frank H. **A simple method to evaluate, correlate and predict boiling and flash points of alkynes**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 23, n. 10, p. 1895-1899, 2012.

GOLDEMBERG, J.; JOHANSSON, T. B.; ANDERSON, D. **World energy assessment: overview: 2004 update**. United Nations Development Programme, 2004.

GOMES, A. C. S.; ABARCA, C. D. G.; FARIA, E. A. S. T.; FERNANDES, H. H. D. O. **O setor elétrico**. BNDES, v. 50, p. 1964-1973, 2002.

GOMES, P. B. **Caracterização de materiais: uma abordagem das possibilidades de algumas técnicas instrumentais**. Trabalho de conclusão de curso (UFSJ). São João Del Rei - MG, 2015.

GOMES, S. O.; SOUZA, V. A. B. D.; COSTA, M. D. P. S. D.; SILVA, C. C. P. D.; VALE, E. D. M.; SOUSA, M. D.; SOUZA, J. P. D. B. **Avaliação da qualidade física e química de cajuí (*Anacardium spp.*) na região meio-norte: uma prospecção tecnológica**. GEINTEC-Gestão, Inovação e Tecnologias, v. 3, n. 3, p. 139-145, 2013.

GOMES, S. O.; SOUZA, V. A. B.; COSTA, M. D. P. S. D.; SILVA, C. C. P.; MOURA, E.; VALE, M. D. S.; SOUSA, J. P. B. **Características físicas e químicas de frutos de cajuí (*anacardium*)**. Congresso Brasileiro de Melhoramento de Plantas, 5 p. Guarapari, 2008.

GONÇALVES, M. A.; CARVALHO, W. R.; DAMIANI, C.; SILVA, A.; CALIARI, M.; SILVA, Y. P.; MENDES, N. S. **Aguardente de Cajuzinho do Cerrado: Produção e Análises Físicas e Químicas**. Químicos Processos Químicos, p. 31, 2009.

GOTTLIEB, H. E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. **NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities**. The Journal of organic chemistry, v. 62, n. 21, p. 7512-7515, 1997.

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

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal Analysis: Fundamentals and applications to polymer science**, 2nd edition. Singapore, 1994.

HORST, D. J. **Avaliação da produção energética a partir de ligninas contidas em biomassas**. Dissertação de mestrado (UTFPR). Ponta Grossa - PR, 2013.

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. **Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz, v. 1, p. 80, 2005.

KAMINSKI, W.; MARSZALEK, J; CIOLKOWSKA. **Pervaporation for drying and dewatering**. Chemical Engineering Journal, v. 135, p. 835-847, 2007.

KOHLHEPP, G. **Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil**. Estudos avançados, v. 24, n. 68, p. 223-253, 2010.

LEAL, M. R. L. V. **O potencial de aproveitamento da energia da biomassa.** Inovação Uniemp, v. 1, n. 3, p. 40-41, 2005.

LEITE, R. C.; CORTEZ, L. A. B. **O etanol combustível no Brasil.** Revista Biocombustíveis no Brasil: Realidades e Perspectivas, Ministério das Relações Exteriores, 2008.

LI, D. G.; ZHEN, H.; XINGCAI, L.; WU-GAO, Z.; JIAN-GUANG, Y. **Physico-chemical properties of ethanol–diesel blend fuel and its effect on performance and emissions of diesel engines.** Renewable energy, v. 30, n. 6, p. 967-976, 2005.

LIMA, U. A.; BASSO, L. C.; AMORIM, H. V. **Biotecnologia Industrial: Processos Fermentativos e Enzimáticos;** Edgard Blücher: São Paulo, Brazil, 2001; Vol. 3, p. 1-43.

MALTA, H. L. **Estudos de parâmetros de propagação de fermento (Saccharomyces cerevisiae) para produção de cachaça de alambique.** Dissertação de mestrado (UFMG). Belo Horizonte - MG, 2006.

MARTINS, P. A. **Análises físico-químicas utilizadas nas empresas de vinificação necessárias ao acompanhamento do processo de elaboração de vinhos brancos.** Bento Gonçalves: Centro Federal de Educação Tecnológica de Bento Gonçalves, Curso Superior de Tecnologia em Viticultura e Enologia, (Tecnólogo em Viticultura) 2007.

MATTIUZ, B. **Fatores da pré-colheita influenciam a qualidade final dos produtos.** Revista Visão Agrícola, n. 7, p. 18-21, 2007.

MCMURRY, J. **Química orgânica,** Vol. 1 - 10ª Ed. Tradução da 7ª Ed. norte americana. Cengage Learning Editores, 2012.

MELO, P. C. B.; BARROSO, A. P. S.; LIMA, A. M.; SILVA, I. M.; ALMEIDA, E. C. B. **Caracterização física e físico-química de frutos do oití (licania tomentosa) cultivado no vale do São Francisco.** In: v Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica (CONNEPI). 2010.

MELOA, A. S.; SAMPAIOB, Y. S. B. **Impactos dos preços da gasolina e do etanol sobre a demanda de etanol no Brasil.** Revista de Economia Contemporânea, v. 18, n. 1, p. 56-83, 2014.

MUNIZ, C. R.; BORGES, M. D. F.; ABREU, F. A. P. D.; NASSU, R. T.; FREITAS, C. A. S. D. **Bebidas fermentadas a partir de frutos tropicais.** Bol. Centro Pesqui. Process. Aliment, v. 20, n. 2, p. 309-322, 2002.

NAKATA, M. **The PubChemQC Project: a large chemical database from the first principle calculations.** AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, p. 090058., 2015.

NASCIMENTO, R. S. M. ; CARDOSO, J. A.; COCOZZA, F. D. M. **Caracterização física e físico-química de frutos de mangabeira (*Hancornia speciosa* Gomes) no oeste da Bahia.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 18, n. 8, p. 856-860, 2014.

NETO, A. B. T.; SILVA, M. E.; SILVA, W. B.; SWARNAKAR, R.; HONORATO, F. L. **Cinética e caracterização físico-química do fermentado do pseudofruto do caju (*Anacardium occidentale* L.).** Química nova, v. 29, n. 3, p. 489-492, 2006.

OLIVEIRA, G. F. R.; JUNIOR, M. S. **Cajuzinho-do-Cerrado (*anacardium humile* st. Hil.) Minimamente processado .** 3p. Iniciação Científica (Agronomia)- Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, UFG, Goiás, 2010.

PASSANEZI, P. M. S.; PANEQUE, F.; SANTOS, C. C. **As políticas brasileiras para o etanol: um estudo sobre seus impactos na produção.** XIII INIC/IX EPG-UNIVAP 2009.

PEREIRA, T. M. M. **Caracterização térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de Hormônios bioidênticos (estriol estradiol).** Dissertação de mestrado, UFRN. Natal -RN, 2013.

PESQUISA ENERGÉTICA, EPE–Empresa. **Plano nacional de energia 2030.** Rio de Janeiro: EPE, p. 1970-2010, 2007.

PETROBRÁS. **Ed. Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico–FISPQ, BR 0029, 2.** 2015.

PINHEIRO, Á. D. T. **Fermentação alcoólica do suco de caju (*anacardium occidentale* L.): influencia de condições operacionais.** 2011. Tese de Doutorado.

PINTO, F. N. **Caracterização morfológica do fruto, pseudofruto e desenvolvimento inicial de acessos de cajuzinho do Cerrado (*anacardium humilea. st. hill*).** 6º Congresso Brasileiro de Melhoramento de Plantas. Búzios, 2010.

ROCHA, M. S.; FIGUEIREDO, R. W. D.; ARAÚJO, M. A. D. M.; MOREIRA-ARAÚJO, R. S. D. R. **Caracterização físico-química e atividade antioxidante (in vitro) de frutos do Cerrado piauiense.** Revista Brasileira de Fruticultura, v. 35, n. 4, p. 933-941, 2013.

ROESLER, R.; MALTA, L. G.; CARRASCO, L. C.; HOLANDA, R. B.; SOUSA, C. A. S.; PASTORE, G. M. **Atividade antioxidante de frutas do Cerrado**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 27, n. 1, p. 53-60, 2007.

RUFINO, M. S. M. **Caracterização física e química do fruto e pseudofruto, germinação e vigor de semente de genótipos de cajuí (*Anacardium spp.*)**. 2001, 51p. Monografia (Graduação em agronomia) - Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2001.

RUFINO, M. S. M. **Qualidade e potencial de utilização de cajuís (*Anacardium spp.*) oriundos da vegetação litorânea do Piauí. 2004. 92f.** Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - Piauí - Teresina, 2004.

SALLA, D. A.; FURLANETO, F. D. P. B.; CABELLO, C.; KANTHACK, R. A. D. **Energy evaluation of the ethanol production using as raw-material the sugar cane**. *Ciência Rural*, v. 39, n. 8, p. 2516-2520, 2009.

SANTOS, A. M. **Estudo da influência da complementação de nutrientes no mosto sobre o processo de fermentação alcoólica em batelada**. Dissertação de mestrado, UFA. Maceió - AL, 2008.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. D.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. **Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol**. *Química Nova*, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS, G. R. **Quarenta anos de etanol em larga escala no Brasil: desafios, crises e perspectivas**, 1ª Ed. IPEA, 2016.

SANTOS, M. S.; COLNAGO, L. A. **Validação de método quantitativo por RMN de ¹H para análises de formulações farmacêuticas**. *Quim. Nova*, v. 36, n. 2, p. 324-330, 2013.

SANTOS, R. C.; SANTOS JÚNIOR, J. E. **Divergência genética por análise multivariada de caracteres fenotípicos de *Anacardium humile* (St. Hilaire)**. *Ceres*, v. 62, n. 6, 2015.

SILVA, M. E. ; ARAÚJO, G. T.; ALVES, J. J. N. **Avaliação das características físico-químicas da polpa do pseudofruto do caju (*anacardium occidentale* L.) Visando obter um fermentado para a produção de etanol hidratado**. 2010. 11 p. Doutor (Doutorando UAEQ/DEQ/CCT, Universidade Federal de Campina Grande), PB.

SILVA, R. B.; TORRES, J. C.; GARDEN, S. J.; VIOLANTE, F. A.; REZENDE, M. J.; SILVA, B. V.; PINTO, A. C. **Do isolamento à síntese da convolutamidina A**. Quim. Nova, v. 31, n. 4, p. 924-929, 2008.

SIMS, R.; TAYLOR, M.; SADDLER, J.; MABEE, W. **From 1st-to 2nd-generation biofuel technologies: an overview of current industry and RD&D activities**. International Energy Agency, p. 16-20, 2008.

SOLOMONS, T. W.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica 1**, 9ª Ed. LTC, 2006.

SOUSA, J. L. U; MONTEIRO, R. A. B. **Fatores interferentes na fermentação alcoólica para a produção de etanol**. Fazu em revista, n. 08, 2012.

SOUSA, M. ;MESQUITA, F. M. R. ; FREITAS, M. M. M. ; SANTOS, J.C.S. ; SÁ, T. N. M. ; PINTO, G .A. S. **Fermentação alcoólica utilizando suco do pedúnculo de caju (anacardium occidentale L.)**. XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2012. Universidade do Ceará.

STEINMACHER, N. C. **Obtenção de etanol a partir da biomassa de frutas**. XXXII Encontro nacional de engenharia de produção. Rio Grande do Sul, 2012.

TEIXEIRA, L. P.; CARNEIRO, R. A. F. **Bioetanol: novos rumos e os desafios de sua regulação**. Bioenergia em Revista: Diálogos (ISSN: 2236-9171), v. 3, n. 1, p. 59-72, 2013.

TOLMASQUIM, M. T. **Fontes renováveis de energia no Brasil**. CENERGIA, COPPE-Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação em Engenharia, UFRJ-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

TOLMASQUIM, M. T.; GUERREIRO, A.; GORINI, R. **Matriz energética brasileira: uma prospectiva**. Novos estudos-CEBRAP, n. 79, p. 47-69, 2007.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE - U.S.D.A.. **Sucrose conversion table**, 1981.

VIEIRA, D. A. P.; QUEIROZ, N. C. A. **Microbiologia Geral**. Ihumas: IFG, Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2012.

VOLPE, T. C. **Avaliação das características físico-químicas da cachaça industrial e artesanal comercializadas no centro norte paranaense**. Trabalho de conclusão de curso, UTFPR. Campos Mourão - PR, 2013.

ZARBIN, A. J. G. **Química de (nano) materiais**. Química Nova, v. 30, n. 6, p. 1469, 2007.

ZZONRI, LUIZ A.; MENEGUZZO, JULIO. **Influência da clarificação do mosto na composição e na qualidade do vinho branco.** Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos, v. 14, n. 2, 1996.