

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE BATATA-DOCE  
UTILIZANDO PROCESSOS BIOQUÍMICOS E TERMOQUÍMICOS**

TESE DE DOUTORADO

*Débora Gonçalves Carvalho*

**Porto Alegre**

**2024**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE BATATA-DOCE  
UTILIZANDO PROCESSOS BIOQUÍMICOS E TERMOQUÍMICOS**

*Débora Gonçalves Carvalho*

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química

*Área de concentração:* Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

*Linha de Pesquisa:* Projeto, Simulação, Modelagem, Controle e Otimização de Processos Químicos e Bioprocessos.

**Orientadores:**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luciane Ferreira Trierweiler**

**Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler**

**Porto Alegre**

**2024**

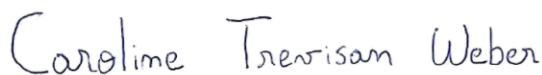
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado “Aproveitamento de Resíduos de Batata-Doce Utilizando Processos Bioquímicos e Termoquímicos”, elaborada por Débora Gonçalves Carvalho, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:



Dr. Carlos Eduardo Pacheco Lima – EMBRAPA



Dr.ª. Caroline Trevisan Weber – Sustainea Bioglycols



Prof.ª. Dr.ª. Débora Jung Luvizetto Facci – DEQUI/UFRGS

## Resumo

A crescente demanda por alimentos tem levado ao aumento significativo na geração de resíduos agroalimentares, causando problemas ambientais como o aquecimento global. Este estudo investiga o potencial de valorização dos resíduos da batata-doce através de técnicas bioquímicas e termoquímicas, visando desenvolver processos sustentáveis. Na rota bioquímica, foi avaliada a produção de etanol a partir de resíduos de raízes de batata-doce utilizando enzimas comerciais em temperaturas menores (28-42 °C) que as normalmente utilizadas. A otimização do processo, com a adição de alfa-amilase logo após o aquecimento da batata-doce, resultou em rendimentos de até 79,7% de etanol em 22 horas. Essa abordagem aumentou a eficiência do processo e reduziu custos energéticos, destacando-se como uma estratégia promissora para a produção de bioetanol. Além disso, uma análise econômica comparativa entre hidrólise enzimática e ácida para a produção de uma bebida destilada com 25% v.v<sup>-1</sup> mostrou que a hidrólise enzimática ofereceu vantagens significativas, com retorno do investimento em 1,46 anos. Além de ser mais prática, essa rota permite a realização simultânea das etapas de hidrólise e fermentação, favorecendo a implementação de microusinas descentralizadas, gerando renda local e reduzindo custos de transporte e emissões de CO<sub>2</sub>. Na etapa de separação do etanol, o desenvolvimento de uma unidade de destilação em múltiplos vasos mostrou flexibilidade para a produção simultânea de produtos com diferentes teores alcoólicos, onde o controle de temperatura através da manipulação das vazões das válvulas foi a melhor estratégia. Na rota termoquímica, investigou-se a pirólise e torrefação dos resíduos de cascas, folhas e caules de batata-doce. A torrefação aumentou a produção de sólido, enquanto a pirólise favoreceu a produção de gás e bio-óleo. O pré-tratamento de torrefação melhorou a qualidade dos gases com maior teor de CH<sub>4</sub>, e dos líquidos com maior teor de hidrocarbonetos. A acidez dos produtos líquidos foi reduzida na sequência dos processos de torrefação, pirólise e pirólise do torrefado. Os bio-óleos apresentaram predominância de fenóis, com potencial para aplicações como agentes biocidas e produção de resinas fenólicas, além de extração de diferentes compostos; enquanto os sólidos requerem tratamentos adicionais para uso como adsorventes eficazes. As frações aquosas dos bio-óleos de pirólise apresentaram concentrações inibitórias mínimas (MICs) entre 1.56-6.25 % v.v<sup>-1</sup> contra as bactérias *Enterobacter cloacae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus cereus* e *Achromobacter insolitus*. A atividade antibacteriana é possivelmente atribuída à sinergia entre o ácido acético e outros compostos orgânicos presentes em menor concentração. A fração orgânica do caule apresentou MICs ainda menores (0,25-0,5 % m.v<sup>-1</sup>), devido à sua composição complexa, enquanto a fração orgânica da folha requer mais estudos em concentrações superiores às analisadas. Nos processos de ativação dos biochar da folha e do caule, a técnica a vapor foi mais eficiente que o ultrassom, resultando em maiores áreas de superfície e volume de poros. Na remoção de cafeína em solução aquosa, o biochar ativado a vapor mostrou-se eficaz independentemente do pH, enquanto o ultrassom exigiu ajustes de pH para 2,5 e maiores concentrações. Os modelos cinéticos Elovich e pseudo-segunda ordem apresentaram os melhores ajustes para descrever os processos de adsorção, enquanto os modelos de isoterma Sips e Freundlich foram os mais adequados para caracterizar a relação adsorvente-solutos. As capacidades de adsorção foram de 200 mg g<sup>-1</sup>, 136,61 mg g<sup>-1</sup>, 3,65 mg g<sup>-1</sup> e 2,5 mg g<sup>-1</sup> para os biochars ativado com vapor do caule e da folha e para os biochars ativados com ultrassom do caule

e das folhas, respectivamente. Este estudo demonstra que podem ser gerados produtos de valor agregado utilizando resíduos da cultura da batata-doce através de técnicas bioquímicas e termoquímicas, contribuindo para a redução das emissões de gases de efeito estufa e para a viabilidade de biorrefinarias descentralizadas de batata-doce.

**Palavras-chave:** resíduos de batata-doce, pirólise, fermentação, etanol, antimicrobiano, compostos emergentes, sustentabilidade, economia circular, mudanças climáticas, bioeconomia.

## Abstract

The growing demand for food has led to a significant increase in the generation of agri-food waste, causing environmental problems such as global warming. This study investigates the potential for valuing sweet potato waste through biochemical and thermochemical techniques, aiming to develop sustainable processes. In the biochemical route, ethanol production from sweet potato root residues was evaluated using commercial enzymes at lower temperatures (28-42 °C) than those commonly used. Process optimization, adding alpha-amylase immediately after heating the sweet potatoes, resulted in yields of up to 79.7% ethanol in 22 hours. This approach increased process efficiency and reduced energy costs, standing out as a promising strategy for bioethanol production. Additionally, an economic analysis comparing enzymatic and acid hydrolysis for production of a distilled beverage with 25% v.v<sup>-1</sup> showed that enzymatic hydrolysis offered significant advantages, with a return on investment in 1.46 years. In addition to being more practical, this route allows for simultaneous hydrolysis and fermentation, favoring the implementation of decentralized micro-plants, generating local income, and reducing transportation costs and CO<sub>2</sub> emissions. In the ethanol separation step, the development of a multivessel distillation unit demonstrated flexibility for the simultaneous production of products with different alcohol contents, where temperature control through manipulating valve flow rates was the best strategy. In the thermochemical route, the pyrolysis and torrefaction of sweet potato peels, leaves, and stem residues were investigated. Torrefaction increased solid production, while pyrolysis favored gas and bio-oil production. Torrefaction pre-treatment improved the quality of gases with a higher CH<sub>4</sub> content and liquids with a higher hydrocarbon content. The acidity of the liquid products was reduced following the processes of torrefaction, pyrolysis, and pyrolysis of the torrefied material. The bio-oils showed a predominance of phenols, with potential for applications such as biocidal agents and production of phenolic resins, in addition to extraction of different compounds. At the same time, solids require additional treatments to be used as effective adsorbents. The aqueous fractions of pyrolysis bio-oils showed minimum inhibitory concentrations (MICs) between 1.56-6.25 % v.v<sup>-1</sup> against the bacteria *Enterobacter cloacae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus cereus*, and *Achromobacter insolitus*. This antibacterial activity is possibly attributed to the synergy between acetic acid and other organic compounds present in lower concentrations. The organic fraction from the stem presented even lower MICs (0.25-0.5% m.v<sup>-1</sup>), due to its complex composition, while the organic fraction from the leaf requires further studies at concentrations higher than those analyzed. In the leaf and stem biochar activation processes, the steam technique was more efficient than ultrasound, resulting in larger surface areas and pore volumes. In removing caffeine from aqueous solution, steam-activated biochar was effective regardless of pH, while ultrasound required pH adjustments to 2.5 and higher concentrations. The Elovich and pseudo-second-order kinetic models presented the best fits to describe the adsorption processes, while the Sips and Freundlich isotherm models were the most suitable for characterizing the adsorbent-solute relationship. The adsorption capacities were 200 mg g<sup>-1</sup>, 136.61 mg g<sup>-1</sup>, 3.65 mg g<sup>-1</sup> and 2.5 mg g<sup>-1</sup> for the stem and leaf vapor activated biochars and for the activated with ultrasound of the stem and leaves, respectively. This study demonstrates that value-added products can be generated using sweet potato crop residues through

biochemical and thermochemical techniques, contributing to the reduction of greenhouse gas emissions and the viability of decentralized sweet potato biorefineries.

**Keywords:** sweet potato waste, pyrolysis, fermentation, ethanol, antimicrobial, emerging compounds, sustainability, circular economy, climate change, bioeconomy.

# Agradecimentos

A Deus.

Aos meus orientadores, Professora Luciane e Professor Jorge, pela orientação, suporte e paciência ao longo deste projeto.

À Professora Gertrudes, pela colaboração nos experimentos de atividade antibacteriana dos bio-óleos e disponibilização do laboratório.

À Marina pelo fornecimento das folhas.

Aos membros da banca, por dedicarem seu tempo e conhecimento para avaliar este trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e à Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realização desta tese.

Aos colegas do GIMSCOP e bolsistas de iniciação científica, pelas valiosas trocas de ideias e colaboração.

Aos técnicos, pela disponibilidade e assistência.

À Capes, pelo financiamento da bolsa que possibilitou a realização deste estudo.

Aos meus pais, pelo incentivo e apoio incondicional.



## SUMÁRIO

<b>Capítulo 1 – Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivos do trabalho.....	4
1.2 Estrutura do trabalho .....	4
1.3 Contribuições .....	5
1.4 Resumo gráfico.....	7
1.5 Produção acadêmica .....	8
1.5.1 Artigos publicados.....	8
1.5.2 Trabalhos de conclusão de curso .....	9
1.5.3 Trabalhos apresentados em congressos .....	9
1.6 Referências .....	10
<b>Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>12</b>
2.1 Batata-doce .....	12
2.1.1 Resíduos da cultura da batata-doce.....	14
2.1.1.1 Casca .....	14
2.1.1.2 Folhas e caule.....	14
2.2 Biorrefinarias .....	16
2.3 Aproveitamento por tecnologia bioquímica .....	18
2.3.1 Etanol derivado de material amiláceo .....	18
2.3.2 Bebidas destiladas derivado de amiláceos.....	20
2.3.3 Hidrólise.....	22
2.3.3.1 Hidrólise ácida.....	22
2.3.3.2 Hidrólise Enzimática .....	23
2.3.4 Fermentação Alcólica.....	24
2.3.5 Destilação .....	26
2.3.5.1 Destilação em batelada com configuração não-convencional .....	29
2.3.5.2 Coluna de Destilação em batelada com Múltiplos Vasos .....	30
2.4 Aproveitamento por tecnologia termoquímica .....	32
2.4.1 Torrefação.....	32
2.4.2 Pirólise .....	33
2.5 Produtos da pirólise .....	35
2.5.1 Bio-óleo.....	35
2.5.1.1 Aplicações do Bio-óleo como agente antibacteriano .....	36
2.5.2 Biochar .....	37
2.5.2.1 Aplicações do Biochar na adsorção .....	37
2.5.2.2 Cinética de adsorção .....	39
2.5.2.3 Isoterma de adsorção.....	40
2.5.3 Gás .....	41
2.6 Referências .....	41
<b>Parte I: Rota bioquímica e seus produtos .....</b>	<b>57</b>
<b>Capítulo 3 – Evaluation of bioethanol production from sweet potato at low-temperature hydrolysis with conventional amylolytic enzymes simultaneous with fermentation 58</b>	
<b>Capítulo 4 – Production of sweet potato distilled beverage: Economic evaluation via enzymatic and acid hydrolysis.....</b>	<b>61</b>

<b>Capítulo 5 – Construção e Avaliação de uma unidade Automatizada de Destilação Múltiplos Vasos- Experimentos iniciais .....</b>	<b>63</b>
5.1 Introdução .....	64
5.2 Materiais e métodos .....	65
5.2.1 Elaboração de planta 3D, montagem e instalação dos sensores .....	65
5.2.2 Estimação dos custos da planta e Experimentos iniciais .....	65
5.2.3 Experimentos iniciais .....	65
5.2.3.1 Experimento 1 .....	65
5.2.3.2 Experimento 2: Malha Fechada .....	66
5.2.3.3 Experimento 3: Malha Fechada .....	66
5.3 Resultados e Discussão .....	67
5.3.1 Montagem .....	67
5.3.2 Custos associados a construção da planta .....	69
5.3.3 Experimento 1 .....	70
5.3.4 Experimento 2 .....	71
5.3.5 Experimento 3 .....	72
5.4 Conclusões .....	75
5.5 Referências .....	76
<b>Parte II: Rota termoquímica e seus produtos .....</b>	<b>77</b>
<b>Capítulo 6 – Exploring the biorefinery potential of sweet potato crop residues through torrefaction and pyrolysis: processing of leaves, stems, and peel .....</b>	<b>78</b>
<b>Capítulo 7 – Assessment of the Antibacterial Potential of Derived Bio-Oil of Sweet Potato Leaf and Stem.....</b>	<b>80</b>
<b>Capítulo 8 – Evaluation of Ultrasound and Steam Activated Biochar Derived from Sweet Potato Waste for Caffeine Adsorption .....</b>	<b>82</b>
<b>Capítulo 9 – Considerações Finais .....</b>	<b>84</b>
9.1 Conclusões.....	84
9.2 Sugestões de trabalhos futuros.....	86

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Conexões entre os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável e as contribuições apresentadas. ....	7
Figura 1.2: Resumo gráfico, indicando as conexões entre os objetivos, contribuições e capítulos deste trabalho. ....	8
Figura 2.1: Parte aérea da batata-doce. FONTE: Adaptado de HUÁMAN (1992) e MOHD HANIFAH; MOHD SAYUTI; MANSOR (2022) .....	15
Figura 2.2: Objetivos de desenvolvimento sustentável da Organização das Nações Unidas. ....	17
Figura 2.3: (a) Destilação contínua e (b) Destilação em batelada. FONTE: Sorensen (2014) .....	27
Figura 2.4: (a) Destilação em batelada Invertida e (b) Com vaso intermediário. FONTE: Sorensen (2014).....	30
Figura 2.5: Sistema de destilação com Múltiplos Vasos a) Layout vertical e b) Layout horizontal. FONTE: LOW; SORENSEN (2004) .....	31
Figura 2.6: Isotermas de adsorção. FONTE: MCCABE; SMITH; HARRIOT (1993).....	40
Figura 5.1: Sistema de destilação múltiplos vasos adaptado de LOW; SORENSEN (2003) (a) Layout Vertical, (b) Layout Horizontal .....	65
Figura 5.2: (a) Planta 3D - primeira versão e (b) Planta com a substituição do reator.....	67
Figura 5.3: Etapas de montagem da planta: (a) Fixação das colunas na estante, (b) Anéis de Raschig, (c) Instalação das células de carga e vasos, (d) Instalação das bombas, (e) Instalação dos termopares em cada coluna, (f) Adaptação da panela como vaso refervedor, (g) Organização da parte elétrica em placa MDF, (h) Instalação das válvulas de controle automático (g) Planta no estado atual .....	68
Figura 5.4: Fluxograma da unidade .....	69
Figura 5.5: Temperatura das colunas (a) 1 (b) 2 (c) 3.....	70
Figura 5.6: Instalação de válvulas manuais .....	71
Figura 5.7: Temperaturas das colunas em função do tempo, com seus respectivos <i>sets points</i> . ....	72
Figura 5.8: Temperaturas das colunas em função do tempo, com seus respectivos <i>set points</i> .....	74
Figura 5.9: (a) Abertura das válvulas 1, 2 e 3 em função do tempo e (b) massa do refervedor e dos vasos 1, 2 e 3 ao longo do tempo. ....	74

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 2.1: Composição média da batata-doce. ....	13
Tabela 2.2: Composição de folhas, caules e talos da batata-doce.....	15
Tabela 2.3: Principais países produtores de etanol com as respectivas biomassas. ....	18
Tabela 2.4: Principais bebidas destiladas. Fonte: FILHO (2016); MODA; SUGIMOTO; WANIKAWA (2023) e KIM <i>et al.</i> (2014) .....	21
Tabela 2.5: Condições utilizadas nos processos térmicos.....	32
Tabela 2.6: Condições utilizadas nos diferentes processos de pirólise, e rendimento de produtos para pirólise de madeira. ....	34
Tabela 5.1: Estimação de custos da unidade de destilação múltiplos vaso .....	69

# Capítulo 1 – Introdução

A crescente geração de resíduos agroalimentares é uma preocupação mundial devido à gestão inadequada, que intensifica problemas ambientais, como a poluição do solo, das águas superficiais e subterrâneas, do ar, além de contribuir para as mudanças climáticas. Isso resulta no desperdício de recursos que poderiam ser convertidos em produtos de valor agregado através das biorrefinarias. Em 2011, a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) estimou que cerca de um terço dos alimentos produzidos globalmente era perdido ou desperdiçado anualmente (FAO, 2011). Uma análise mais recente da FAO e do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) classificou esses resíduos em duas categorias principais: perdas na produção e na cadeia de abastecimento, que representam 14% (FAO, 2019), e desperdícios por consumidores e varejistas, que correspondem a 17% (PNUMA, 2021).

Esses resíduos, frequentemente descartados em aterros, aumentam as emissões de gases de efeito estufa, agravando as mudanças climáticas. De acordo com o Sexto Relatório de Avaliação (AR6) do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), a temperatura da superfície global subiu 1,1 °C acima dos níveis pré-industriais (1850-1900) no período de 2011-2020, com aumentos de até 1,59 °C nos continentes, em comparação a 0,88 °C nos oceanos (IPCC, 2023). Em setembro de 2023, as temperaturas médias globais atingiram 1,8 °C acima dos níveis pré-industriais (UNEP, 2023), enquanto a média global de 2023 foi de  $1,45 \pm 0,12$  °C (WMO, 2024). O primeiro semestre de 2024 seguiu essa tendência, registrando temperaturas globais elevadas e vários eventos climáticos extremos, como ondas de calor e inundações (WMO *et al.*, 2024). Esses dados indicam a necessidade urgente de ações para controlar as emissões e evitar ultrapassar o limite de 1,5 °C estabelecido pelo Acordo de Paris. Se ações adequadas não forem implementadas, estima-se que o aquecimento global poderá atingir até 3 °C ao longo deste século (WMO *et al.*, 2024).

Em 2022, as emissões globais de gases de efeito estufa atingiram um recorde de 57,4 bilhões de toneladas de gás carbônico equivalente (GtCO<sub>2</sub>e) (UNEP, 2023). De acordo com as estimativas de Filonchuk *et al.* (2024), a gestão de resíduos foi responsável por 2,7 GtCO<sub>2</sub>e. No Brasil, as emissões líquidas caíram para 1,7 GtCO<sub>2</sub>e, uma redução de 11% comparado a 2021, devido principalmente à diminuição do desmatamento (SEEG, 2023a). O setor agropecuário e de mudança de uso da terra contribuem com 65,1% das emissões, enquanto os setores de energia, resíduos e processos industriais representam 24,2%, 5,4%

e 5,3%, respectivamente. No setor agropecuário, as emissões incluem metano gerado da digestão dos rebanhos, queima de resíduos agrícolas e emissões do manejo do solo. No setor de resíduos, a principal contribuição para as emissões líquidas, que alcança 65,5%, está relacionada à disposição em aterros e lixões. Nos setores de energia e processos industriais, os combustíveis fósseis utilizados no transporte são os principais emissores responsáveis por 44% das emissões (SEEG, 2023a, 2023b), destacando a necessidade de transição para as fontes de energia renováveis.

Diante desse cenário, é essencial implementar medidas estratégicas baseadas na economia circular e na bioeconomia, centradas na redução, reutilização, reaproveitamento e reciclagem desses subprodutos, alinhadas aos diferentes Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pela Agenda 2030 da ONU. A bioeconomia, ao utilizar os recursos biológicos de maneira sustentável, possibilita a conversão de resíduos em recursos úteis por meio de biorrefinarias descentralizadas. Essas instalações permitem a produção de diversos produtos, como biocombustíveis, rações, nutrientes, produtos químicos e materiais de valor. Além disso, a descentralização das biorrefinarias pode gerar renda para os agricultores e fortalecer a economia local.

Entre os alimentos mais suscetíveis a perdas e desperdícios estão as raízes, tubérculos, frutas e vegetais, com cerca de 40-50% do total produzido sendo afetado (FAO, 2015). Nesse contexto, o Grupo de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos (GIMSCOP) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, tem se dedicado a estudos relacionados com o aproveitamento de resíduos da batata-doce. A batata-doce é a sexta cultura alimentar mais relevante no mundo (CIP, 2019). O Brasil ocupa 14ª posição no ranking mundial de produção, com 847.100 toneladas (FAO, 2022). Destacando-se o Estado do Rio Grande do Sul, sendo o segundo maior produtor no país contribuindo com 155.070 toneladas desse total (IBGE, 2022).

Em relação aos resíduos gerados da cultura da batata-doce, além das raízes tuberosas inadequadas para consumo, há subprodutos agrícolas como cascas resultantes dos processamentos das raízes, que em sua minoria são utilizadas como ração animal, e folhas e caules, consumidos como alimento em alguns países asiáticos. No entanto, na maioria dos casos, essas biomassas são simplesmente descartadas (ASUQUO; MARTIN, 2016; FIGUEIREDO *et al.*, 2012).

A valorização dessas biomassas pode ser realizada através de técnicas de conversão bioquímicas e termoquímicas. Os estudos relacionados ao aproveitamento desses resíduos no GIMSCOP tiveram início em 2011 (MASIERO, 2012), com foco na produção de biocombustíveis, como o etanol. Ao longo dos trabalhos subsequentes, o processo foi otimizado, resultando em um aumento na proporção de batata-doce utilizada e uma redução nas concentrações de enzimas e leveduras, acarretando menores custos de processo (SCHWEINBERGER, 2016). No trabalho seguinte foi desenvolvida uma bebida destilada de batata-doce, demonstrando ser um processo economicamente viável (WEBER, 2017). No entanto, até o momento, os estudos realizados basearam-se na utilização de enzimas próprias para realização da hidrólise e sacarificação do amido granular, que não estão mais disponíveis no mercado, apresentando, assim a necessidade de investigações adicionais. Além disso, no processo utilizado por Weber (2017) para a produção da bebida

destilada, o uso de enzimas pectinases aumentou o rendimento do processo, no entanto, resultou na formação de compostos indesejados, como o metanol no produto final, o que aponta para oportunidades de aprimoramento no processo de destilação. As folhas de batata-doce foram aproveitadas para produção de chás e kombuchas, e também foram conduzidos estudos preliminares para avaliar a conversão termoquímica das folhas utilizando a técnica de pirólise (WEBER, 2022).

Diante disso, para viabilizar a biorrefinaria a partir de resíduos de batata-doce como uma alternativa ambientalmente sustentável, ainda são necessários pesquisas adicionais visando aprimorar o processo de produção de etanol e bebidas, bem como estudos mais aprofundados para explorar o potencial de aproveitamentos das folhas, caules e cascas de batata-doce, ampliando os produtos que podem ser gerados a partir dessas biomassas. É importante destacar a definição e possíveis fontes dos resíduos de batata-doce utilizados neste trabalho, uma vez que o objetivo desta tese é agregar valor a eles. Esses resíduos incluem:

- **Resíduos de raízes de batata-doce:** São originados durante o processo produtivo, ou seja, as batatas-doces fora do padrão, danificadas no processo de colheita ou com formato não adequado com baixo potencial de aceitação pelo mercado consumidor. Outra fonte de resíduos de raízes tuberosas, são aquelas provenientes do não consumo, que uma vez classificadas como tendo um elevado potencial de comercialização in natura, não são compradas no período de até 25 dias após colheita, e acabam iniciando o processo de degradação, sendo provavelmente descartadas.
- **Cascas das batatas-doces industrializadas:** Uma possível destinação das batatas-doces com menor potencial de comercialização consiste na sua industrialização na forma de chips e alimentos pré-processados. Durante esse processo de industrialização se tem a remoção das cascas, as quais podem ser vistas como sendo mais um resíduo potencial no processo de produção.
- **Parte aérea formada por folhas e caules:** Essa parte da planta é subutilizada na alimentação de ruminantes, sendo frequentemente descartada. No entanto, esses resíduos podem ter outras aplicações.

Portanto, é fundamental compreender a diversidade de fontes de resíduos de batata-doce, pois isso é crucial para explorar oportunidades de valorização e minimizar o desperdício. Este trabalho busca contribuir para diversos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), com foco especial nos ODS 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9, 12 e 13 da ONU, que abrangem, respectivamente, a erradicação da pobreza; a promoção de uma produção agrícola sustentável; a garantia de saúde e bem estar; a gestão sustentável da água potável e do saneamento; o acesso universal a fontes de energia confiáveis, sustentáveis e modernas; o fomento ao crescimento econômico e ao trabalho digno; o incentivo à inovação e à infraestrutura industrial; a adoção de padrões de consumo e produção que respeitem os limites ambientais; e a implementação de medidas para combater as mudanças climáticas e seus impactos.

## 1.1 Objetivos do trabalho

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a viabilidade do uso das tecnologias bioquímicas e termoquímicas para geração de produtos de valor agregado através do aproveitamento de resíduos de batata-doce e sua cultura.

Os objetivos específicos são detalhados a seguir:

1. Avaliar a produção de etanol utilizando enzimas convencionais em temperaturas mais baixas que as normalmente utilizadas;
2. Verificar a viabilidade técnica-econômica da produção de um destilado de batata-doce utilizando hidrólise enzimática e hidrólise ácida;
3. Desenvolver e testar uma planta automatizada de destilação multivasos;
4. Produzir e caracterizar os produtos de torrefação e pirólise lenta, utilizando os resíduos de batata-doce como: cascas, folhas e caules; e verificar os efeitos do pré-tratamento de torrefação nos produtos de pirólise;
5. Verificar o potencial do bio-óleo obtido através da pirólise como agente antimicrobiano para: *Bacillus cereus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Achromobacter insolitus*, e *Enterobacter cloacae*;
6. Avaliar técnicas de ativação do *biochar* obtido através da pirólise e verificar o potencial da utilização como adsorvente para remoção de cafeína.

## 1.2 Estrutura do trabalho

O presente trabalho está estruturado em 9 capítulos.

No Capítulo 1 são apresentadas as motivações que impulsionaram o desenvolvimento deste trabalho, juntamente com os objetivos, a estrutura do trabalho e suas principais contribuições.

No Capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica, avaliando os principais conceitos e informações que serviram como fundamentação para o desenvolvimento desta tese.

No Capítulo 3 é apresentado o artigo “*Evaluation of bioethanol production from sweet potato at low-temperature hydrolysis with conventional amylolytic enzymes simultaneous with fermentation*”, o qual está publicado no periódico *Bioenergy Research*.

Para investigar a viabilidade econômica do processo desenvolvido no primeiro artigo e compará-lo com o processo de hidrólise ácida, o Capítulo 4 apresenta o artigo “*Production of sweet potato distilled beverage: Economic evaluation via enzymatic and acid hydrolysis*”, o qual está publicado no periódico *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*.



O Capítulo 5 foca na etapa de separação do etanol, a destilação. Neste capítulo, é desenvolvida uma planta automatizada de destilação em múltiplos vasos, cujos resultados foram apresentados no Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ 2023).

No Capítulo 6, motivado pela necessidade de aproveitar os demais resíduos gerados pela cultura e processamento da batata-doce, como cascas, folhas e caules foi desenvolvido o artigo *“Exploring biorefinery potential of sweet potato crop residues by torrefaction and pyrolysis: processing of leaves, stems, and peel”*, que está publicado no periódico *Biomass and Bioenergy*.

Nos Capítulos 7 e 8 são apresentadas aplicações para os produtos sólidos e líquidos gerados através da pirólise. O Capítulo 7 inclui o artigo *“Assessment of the antibacterial potential of Derived Bio-Oil of Sweet Potato Leaf and Stem”* enquanto o Capítulo 8 aborda o artigo *“Evaluation of Ultrasound and Steam Activated Biochar Derived from Sweet Potato Waste for Caffeine Adsorption”*, que estão em processo de submissão para publicação em um periódico.

No Capítulo 9 são apresentadas as conclusões alcançadas para cada objetivo específico deste estudo, assim como sugestões para pesquisas futuras.

### 1.3 Contribuições

Podem-se listar como principais contribuições desta tese os seguintes pontos:

C1: Investigação do processo de produção de etanol utilizando etapas simultâneas de hidrólise em baixa temperatura e fermentação, demonstrando sua viabilidade como uma alternativa mais prática e com menor gasto energético em comparação com os métodos convencionais para produção de etanol a partir de amido.

C2: Investigação da adição da alfa-amilase imediatamente após o aquecimento da batata-doce, evidenciando a redução significativa no tempo de processo e promovendo maior eficiência.

C3: Análise econômica comparativa entre hidrólise enzimática e ácida na produção de bebidas destiladas em microusinas a partir de resíduos de batata-doce, destacando as vantagens econômicas da hidrólise enzimática. O conceito de biorrefinarias descentralizadas pode beneficiar áreas rurais e gerar renda local.

C4: A análise de sensibilidade revelou que a redução de custos de embalagem, a otimização do teor alcoólico da bebida e a adequação tributária são essenciais para garantir a viabilidade econômica do projeto de microusinas.

C5: Desenvolvimento de uma unidade automatizada de destilação em múltiplos vasos, demonstrando potencial para aplicações industriais.

C6: Exploração da produção de produtos de valor agregado a partir de resíduos de batata-doce (raízes, folhas, cascas e caules), promovendo a bioeconomia circular e a inovação,

além de contribuir para a gestão sustentável de resíduos e a mitigação das mudanças climáticas.

C7: Caracterização abrangente dos produtos sólidos, líquidos e gasosos das folhas, cascas e caules de batata-doce, incluindo os efeitos do pré-tratamento de torrefação nos produtos de pirólise. Destaca-se a ausência de trabalhos anteriores na literatura abordando a caracterização dos produtos de pirólise e torrefação provenientes de casca e caules da batata-doce.

C8: Melhoria na qualidade dos produtos de pirólise (gases e líquidos) através do pré-tratamento de torrefação.

C9: Investigação das concentrações mínimas inibitórias dos bio-óleos de pirólise para diferentes bactérias, sugerindo o potencial desenvolvimento de novos agentes antimicrobianos.

C10: Investigação de processos de ativação de biochar utilizando vapor e ultrassom, mostrando o potencial da ativação a vapor.

C11: Investigação do uso do biochar derivado de resíduos de batata-doce para remoção de cafeína em soluções aquosas, contribuindo para remediação ambiental.

Essas contribuições estão alinhadas com os seguintes Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), conforme a ilustrado na Figura 1.1. **Erradicação da pobreza (ODS 1), Produção agrícola sustentável (ODS 2) e Trabalho decente e crescimento econômico (ODS 8)**: A valorização de resíduos de batata-doce para a produção de bioetanol, biochar e bio-óleos promove uma agricultura mais sustentável e gera novas oportunidades econômicas. A implementação das microusinas descentralizadas beneficia agricultores e fomenta o crescimento econômico local, contribuindo para a redução da pobreza. **Saúde e bem-estar (ODS 3) e Água potável e saneamento (ODS 6)**: O aproveitamento de resíduos reduz impactos ambientais e melhora a qualidade do ar, da água e do solo. O biochar, por exemplo, pode ser utilizado no tratamento de água, oferecendo soluções para a purificação de recursos hídricos. Além disso, os bio-óleos com propriedades antimicrobianas têm potencial para o desenvolvimento de novos produtos que podem contribuir para o bem-estar social. **Energia acessível e limpa (ODS 7)**: A produção otimizada de bioetanol a partir de resíduos de batata-doce em condições de baixa temperatura reduz os custos energéticos e promove o uso de tecnologias limpas e sustentáveis. **Indústria, inovação e infraestrutura (ODS 9)**: A criação de novos produtos a partir de resíduos de batata-doce, o aprimoramento de produtos de pirólise, a introdução de métodos de ativação de biochar e a implementação de novas configurações de processos para a produção de etanol, aliados ao desenvolvimento de uma planta de destilação eficiente, impulsionam avanços na inovação industrial. **Consumo e produção responsáveis (ODS 12) e Ação Contra a Mudança Global do Clima (ODS 13)**: A geração de novos produtos a partir de resíduos, utilizando técnicas como pirólise, torrefação e processos bioquímicos, promove a reciclagem e incentiva a economia circular, contribuindo para a redução das emissões e para o combate às mudanças climáticas.



Figura 1.1: Conexões entre os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável e as contribuições apresentadas.

### 1.4 Resumo gráfico

Através da Figura 1.2 pode-se verificar como os objetivos, contribuições e os capítulos que compõem essa tese se interligam.

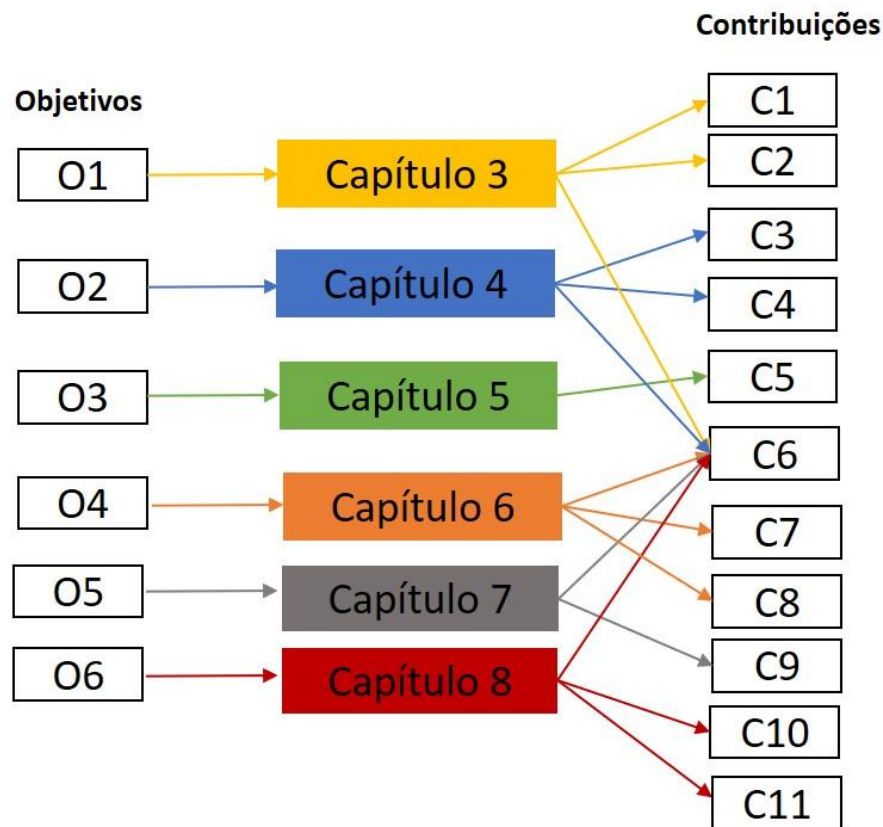


Figura 1.2: Resumo gráfico, indicando as conexões entre os objetivos, contribuições e capítulos deste trabalho.

## 1.5 Produção acadêmica

Durante o período de desenvolvimento desta tese, além da publicação de artigos em periódicos científicos, foram apresentados trabalhos em congressos e realizadas colaborações na co-orientação de trabalhos de conclusão de curso de Engenharia Química. A seguir, são apresentados os trabalhos:

### 1.5.1 Artigos publicados

- Artigo publicado no periódico *Bioenergy Research*: “Evaluation of bioethanol production from sweet potato at low-temperature hydrolysis with conventional amyolytic enzymes simultaneous with fermentation”, correspondente ao Capítulo 3 desta tese. <https://doi.org/10.1007/s12155-023-10639-x>.
- Artigo publicado no periódico *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*: “Production of sweet potato distilled beverage: Economic evaluation via enzymatic and acid hydrolysis”, correspondente ao Capítulo 4 desta tese. <https://doi.org/10.1002/bbb.2673>

- Artigo publicado no periódico *Biomass and Bioenergy*: “Exploring the biorefinery potential of sweet potato crop residues through torrefaction and pyrolysis: processing of leaves, stems, and peel”, corresponde ao Capítulo 6 desta tese. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107293>.

### 1.5.2 *Trabalhos de conclusão de curso*

- Co-orientação do trabalho de conclusão de curso em Engenharia Química “Estudo da influência de ultrassom e temperatura no processo de envelhecimento de cachaça”, da aluna Cinthia Lopes no semestre 2021/1.
- Co-orientação do trabalho de conclusão de curso em Engenharia Química “Desenvolvimento de Biocompósitos Poliméricos de PLA e Lignina Obtida a partir da Serragem e do Bagaço da Cana-de-Açúcar” da aluna Loara Costa Gessi no semestre 2022/1.
- Co-orientação do trabalho de conclusão de curso em Engenharia Química “Viabilidade Tecno-Econômica do Processo de Produção de Gin a partir de Destilado de Batata Doce”, do aluno Bruno Smaniotto Sonza no semestre 2022/2.
- Co-orientação do trabalho de conclusão de curso em Engenharia Química “Análise experimental do destilador multivasos”, do aluno Gabriel de Souza Lubenow nos semestres 2023/1 e 2023/2.

### 1.5.3 *Trabalhos apresentados em congressos*

- Estudo da Produção de Bioetanol de Batata-Doce Combinando Etapas de Hidrólise e Fermentação em Baixa Temperatura. Apresentado no Simpósio de Maio da Pós-Graduação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2022.
- Aproveitamento termoquímico de folhas e ramas de batata-doce. Apresentado no IV Simpósio Brasileiro de Batata-Doce, 2023, Lavras, MG.
- Desenvolvimento, construção e teste de uma unidade automatizada de destilação multivasos. Apresentado no 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2023, Salvador.
- Bio-oil from sweet potato waste applied as antibacterial agent. Apresentado no I Congresso Brasileiro de Biotecnologia Industrial, 2024.
- Life cycle assessment bioethanol production from sweet potato waste. Apresentado no I Congresso Brasileiro de Biotecnologia Industrial, 2024.

## 1.6 Referências

ASUQUO, E. D.; MARTIN, A. D. Sorption of cadmium (II) ion from aqueous solution onto sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) peel adsorbent: Characterisation, kinetic and isotherm studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4207–4228, dez. 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343716303463>>.

CIP. **International Potato Center**. Institutional Brochure. Lima. 2019. Disponível em: <<https://hdl.handle.net/10568/99442>>.

FAO. **Global food losses and food waste – Extent, causes and prevention**. 2011. Disponível em: <<https://www.fao.org/3/mb060e/mb060e00.pdf>>.

FAO. **Global Initiative on Food Loss and Waste Reduction**. 2015. Disponível em: <<https://www.fao.org/3/i4068e/i4068e.pdf>>. Acesso em: 29 ago. 2023.

FAO. **The State of Food and Agriculture 2019. Moving forward on food loss and waste reduction**. 2019.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations - **Statistics Division** . 2022. Disponível em: <[http://www.fao.org/faostat/en/#rankings/countries\\_by\\_commodity](http://www.fao.org/faostat/en/#rankings/countries_by_commodity)>. Acesso em: 6 fev. 2024.

FIGUEIREDO, J. A.; ANDRADE JÚNIOR, V. C. de; PEREIRA, R. C.; RIBEIRO, K. G.; VIANA, D. J. S.; NEIVA, I. P. Avaliação de silagens de ramas de batata-doce. **Horticultura Brasileira**, v. 30, n. 4, p. 708–712, 2012.

FILONCHYK, M.; PETERSON, M. P.; YAN, H.; GUSEV, A.; ZHANG, L.; HE, Y.; YANG, S. Greenhouse gas emissions and reduction strategies for the world's largest greenhouse gas emitters. **Science of The Total Environment**, v. 944, p. 173895, set. 2024. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969724040439>>.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção Agrícola Municipal 2022**. Rio de Janeiro: IBGE. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/14/10233>>. Acesso em: 6 fev. 2024.

IPCC, 2023. **Climate Change 2023: Synthesis Report**. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, pp. 35-115, doi: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.

MASIERO, S. S. **Microusinas de Etanol de Batata-Doce: Viabilidade Econômica e Técnica**. 2012. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

PNUMA. Programa das Nações Unidas para o Ambiente (2021). **Food Waste Index Report 2021** (Relatório do Índice de Desperdício Alimentar 2021).

SCHWEINBERGER, C. M. **Inovação e Otimização no Processo de Produção de Etanol a Partir de Batata-doce**. 2016. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

SEEG. **Análise das emissões de gases de efeito estufa e suas implicações para as metas climáticas do Brasil 1970-2022**. 2023a. Acesso em: 15 dez. 2023.

SEEG. **Emissões líquidas de gases de efeito estufa 2022**. 2023b. Acesso em: 15 dez. 2023.

UNEP. **Emissions Gap Report 2023: Broken Record – Temperatures hit new highs, yet world fails to cut emissions (again)**. United Nations Environment Programme, 2023.

WEBER, C. T. **Produção, caracterização e avaliação econômica de destilados de batata-doce**. 2017. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.

WEBER, C. T. **Biorrefinaria de batata-doce: Um modelo de economia circular**. 2022. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2022.

WMO, World Meteorological Organization. **State of the Global Climate 2023**. 2024. Acesso em: 20 jul.2024.

World Meteorological Organization; United Nations Office for Outer Space Affairs; International Science Council; United Nations Environment Programme; Global Carbon Project; European Centre for Medium-Range Weather Forecasts; UK Met Office; International Telecommunication Union; United Nations Convention to Combat Desertification. **United in Science 2024. A multi-organization high-level compilation of the latest weather, climate, water and related environmental and social sciences for the future**. 2024. Acesso em: 19 set.2024.

## Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, realiza-se uma revisão bibliográfica dos principais conceitos que serviram como base para o desenvolvimento desta tese. Inicialmente, são apresentados a biomassa e os resíduos gerados por meio de seu cultivo. Em seguida, é apresentado o conceito de biorrefinarias e as tecnologias de aproveitamento dessas biomassas. No contexto da tecnologia de conversão bioquímica, é dada ênfase à fermentação alcoólica, abordando os processos de hidrólise do amido e, por fim, a destilação, com o objetivo de produzir etanol não apenas como combustível, mas também para aplicação em bebidas destiladas. Por fim, exploram-se as tecnologias de conversão termoquímica, com foco na pirólise e na torrefação, apresentando os diversos produtos gerados que podem contribuir para agregar valor aos resíduos de batata-doce, além de suas aplicações.

### 2.1 Batata-doce

A batata-doce (*Ipomoea batatas* L. (Lam.)) é uma raiz tuberosa que pertence à família *Convolvulaceae*, é uma planta herbácea e perene, no entanto, é cultivada como uma planta anual (HENRIQUES, 2010; HUAMÁN, 1992). É reconhecida como a sexta cultura alimentar mais relevante no mundo, ficando atrás apenas do arroz, trigo, batata, milho e mandioca (CIP, 2019). É uma cultura rústica, os primeiros registros de raízes de batata-doce foram encontrados no Peru há cerca de 8 a 10 mil anos atrás (NASCIMENTO, 2021). Apesar de apresentar melhor adaptação ao clima tropical, é cultivada em diferentes regiões com climas variados (SILVEIRA *et al.*, 2014; SOUZA *et al.*, 1989). É composta por diversos nutrientes como carboidratos, proteínas, carotenoides, flavonoides, antocianinas, ácidos fenólicos e minerais (ALAM, 2021). A Tabela 2.1 apresenta a composição média da batata-doce (LAREO; FERRARI, 2019).



Tabela 2.1: Composição média da batata-doce.

Umidade (%)	70
Amido (% massa, b.s.)	64
Açúcares totais (% massa, b.s.)	80
Fibras (% massa, b.s.)	3,5
Proteínas (% massa, b.s.)	4,5
Lípidios (% massa, b.s.)	0,7
Cinzas (% massa, b.s.)	3,1

Fonte: LAREO; FERRARI, (2019)

A batata-doce é considerada uma fonte de energia devido ao alto teor de amido (CASTRO; BECKER, 2011). O amido consiste em um grande número de unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4 e  $\alpha$ -1,6, apresenta estrutura semicristalina, sendo formada por dois polímeros, amilose e amilopectina (HUA; YANG, 2016). A amilopectina é uma molécula ramificada altamente complexa, que ocorre tanto nas áreas amorfas e cristalinas do grânulo, mas é considerada responsável pela cristalinidade do amido. A amilose está associada as regiões amorfas do grânulo (DZIEDZIC; KEARSLEY, 1995). Esses componentes podem ser encontrados em diferentes proporções nos amidos. Um estudo conduzido por Tortoe *et al.* (2017) avaliou a composição de 12 variedades de batata-doce e encontrou concentrações de amilose variando de 10,13 a 20,07 g/ 100g de batata-doce seca, e concentrações de amilopectina entre 79,83 a 89,87 g/100g de batata-doce seca. Através de processos de hidrólise e fermentação, o grânulo de amido pode ser transformado em açúcares fermentescíveis, permitindo assim a transformação desta matéria-prima em produtos como biocombustíveis, produtos farmacêuticos e bebidas destiladas.

A batata doce pode ser encontrada com diferentes colorações tanto na polpa quanto nas cascas (HUAMÁN, 1992). A polpa pode ser encontrada nas colorações branca, creme, amarela, alaranjada e roxa. As variedades de batata-doce com polpa alaranjada são fontes superiores de  $\beta$ -caroteno, enquanto as variedades de batata-doce de polpa roxa apresentam altos teores de antocianinas, já as variedades de batata-doce de polpa branca quase não contêm  $\beta$ -caroteno (ALAM, 2021).

A produção mundial de batata-doce atingiu cerca de 86,4 milhões de toneladas em 2022, sendo a China o maior produtor, com 46,6 milhões de toneladas (FAO, 2022; STATISTA, 2022). O Brasil ocupa 14ª posição no ranking mundial de produção, com 847.100 toneladas (FAO, 2022). Os estados brasileiros que se destacam na produção de batata-doce são São Paulo, Rio Grande do Sul, Ceará, Minas Gerais e Sergipe com 18,95 %, 18,31 %, 13,77 %, 7,77 % e 7,62 % da produção do País (IBGE, 2022). No Brasil, a área plantada com batata-doce corresponde a 58.540 ha e possui rendimento médio de 14.548 kg ha<sup>-1</sup> (IBGE, 2022). No entanto, esse rendimento ainda é considerado baixo, pois o potencial da batata-doce pode superar 50 t ha<sup>-1</sup> (NASCIMENTO, 2021).

Embora haja uma grande produção em nível global, estima-se que cerca de 40-50% de raízes, tubérculos, frutas e vegetais produzidos são perdidos e desperdiçados ao ano (FAO, 2015). Esses resíduos são gerados durante a colheita, pós colheita e durante a venda nos

mercados, devido a não atenderem as exigências dos consumidores, como por exemplo o tamanho da raízes (AKOETEY; BRITAIN; MORAWICKI, 2017). Além do desperdício das raízes, outras partes da cultura da batata-doce como as cascas, folhas e caules são utilizadas em pequena escala para alimentação animal, no entanto, a maior parte ainda é descartada no meio ambiente (FIGUEIREDO *et al.*, 2012; MALAKAR; DAS; MOHANTY, 2022).

### 2.1.1 Resíduos da cultura da batata-doce

#### 2.1.1.1 Casca

Os resíduos de cascas de batata-doce são gerados através do processamento da batata-doce em produtos como amido, farinha, purês, chips e batata-doce pré-frita (AKOETEY; BRITAIN; MORAWICKI, 2017). No processamento de alimentos, até 30 % das matérias-primas recebidas se tornam resíduos (SCHAUB; LEONARD, 1996). As cascas são utilizadas em pequena escala como ração animal, no entanto, com a capacidade de geração deste resíduo, o mesmo pode gerar problemas ambientais devido ao descarte inadequado (ASUQUO; MARTIN, 2016).

As cascas de batata-doce contêm amido, açúcares redutores, proteínas, hemicelulose, celulose e lignina, o que as torna matéria-prima com potencial para diversas aplicações, incluindo a produção de metano através da digestão anaeróbia, extração de proteínas, aplicação como adsorvente para a remoção de metais e síntese de pontos quânticos de carbono (ADEYOSOYE; ADESOKAN, 2010; ASUQUO; MARTIN, 2016; LIU *et al.*, 2019; MALONEY; TRUONG; ALLEN, 2012; TUMUTEGYEREIZE *et al.*, 2016).

Assim como a polpa da batata-doce as cascas possuem uma variedade de cores, incluindo branco, creme, amarela, laranja, rosa, vermelha e roxa (HUAMÁN, 1992; NASCIMENTO, 2021). Segundo o estudo de Zhu *et al.* (2023) as casca de batata-doce roxa representam cerca de 6% do peso total da batata. As cascas de coloração laranja apresentam maiores concentrações de potássio, cálcio e fósforo em comparação com a polpa, assim como concentrações de flavonoides e ácidos fenólicos como ácidos-cumárico, feruloil-D-glicose, eucomico, gálico e ferúlico (ELKATRY *et al.*, 2023).

#### 2.1.1.2 Folhas e caule

A parte área da batata-doce é composta pelo caule e as folhas, alguns autores referem-se ao caule como caule principal e secundário, e a parte do caule anterior à folha como talo, conforme Figura 2.1 (HUAMÁN, 1992; MOHD HANIFAH; MOHD SAYUTI; MANSOR, 2022).

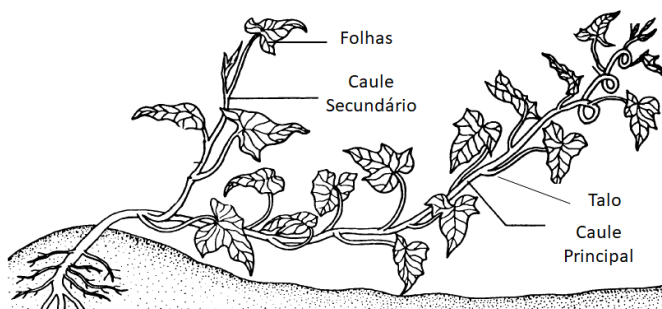


Figura 2.1: Parte aérea da batata-doce. FONTE: Adaptado de HUÁMAN (1992) e MOHD HANIFAH; MOHD SAYUTI; MANSOR (2022)

As folhas da batata-doce são utilizadas como alimento humano em alguns países africanos e asiáticos (MARQUES; MOREIRA; AYRES, 2022). No entanto, na maioria dos outros países, elas são descartadas. As folhas e caules são ricas em componentes nutritivos e funcionais (ISHIDA *et al.*, 2000). Apresentam em sua composição, celulose, hemicelulose e lignina, porém, segundo estudos os caules apresentam maiores teores de celulose e lignina comparado as folhas (BHATTACHARYA; BISWAS; TOLBERT, 1987).

De acordo com o estudos de Ishida *et al.* (2000), em comparação com caules e talos, as folhas apresentam maiores teores de proteínas, fibras dietéticas solúveis, ferro, vitaminas como caroteno, vitamina B2, vitamina E, vitamina C e polifenóis, como apresentado na Tabela 2.2. Além disso, as folhas apresentam teores de vitamina B2 semelhante aos encontrados em brócolis (270  $\mu\text{g}/100\text{g}$ ) e espinafre (230  $\mu\text{g}/100\text{g}$ ), bem como teor de vitamina C comparável ao do espinafre (65  $\text{mg}/100\text{g}$ ). No entanto, é importante observar que a composição nutricional pode variar devido a diferentes fatores, como genótipo, época de colheita, e localização geográfica (ALAM, 2021).

Tabela 2.2: Composição de folhas, caules e talos da batata-doce

Biomassa	Proteínas (g/100g b.s.)	Fibras dietéticas solúveis (g/100g b.s.)	Ferro (mg/100g)	$\beta$ - caroteno ( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )	Vitamina B2 ( $\mu\text{g}/100\text{g}$ )	Vitamina E (mg/100g)	Vitamina C (mg/100g)	Polifenóis totais (mg/100g)
Folhas	24,4-29,5	5,8-6,8	5,4-5,5	273-400	248-254	1,4-2,8	62,7-81,0	90,0-356,0
Caules	5,2-6,9	3,3-4,0	2,4-3,9	159-291	47,0-64,0	0,2-0,4	13,0-19,3	90,0-197,0
Talos	6,3-8,9	3,3-4,2	1,2-2,2	22-191	31,0-62,0	0,2-0,5	9,0-17,3	45,0-126,0

Fonte: ISHIDA *et al.*, (2000)

Makori; Mu e Sun (2020) investigaram quatro cultivares de batata-doce. Os autores descobriram que as folhas das cultivares Pushu (casca e polpa laranja), Yuzi (casca e polpa roxa), Simon (casca e polpa branca) e Shangshu (casca laranja e polpa branca), apresentaram o maior teor de compostos fenólicos totais, flavonoides e antocianinas comparada a outras partes da cultura como caules, talos, cascas e polpa da batata-doce. Além disso, na análise de compostos individuais foi observado que o teor de ácido 3,5-di-O-cafeoilquínico foi maior em todas as partes da batata-doce, assim como a astragalina e a cianidina foram o flavonoide e a antocianina predominantes, respectivamente (MAKORI;

MU; SUN, 2020). Nos talos da batata-doce não foram detectadas antocianinas e nos caules foram detectados somente na cultivar Yuzi (MAKORI; MU; SUN, 2020). Outros compostos fenólicos encontrados em resíduos da cultura incluem ácido 5-O-cafeoilquínico; ácido 3-O-cafeoilquínico; ácido 4-O-cafeoilquínico; ácido cafeico; ácido 4,5-di-O-cafeoilquínico; ácido 3,4-di-O-cafeoilquínico; ácido 3,4,5-tri-O-cafeoilquínico (MAKORI; MU; SUN, 2020).

Os compostos contidos nos resíduos de batata-doce são conhecidos por apresentarem diversas biofunções como antioxidação, antibacteriano, anti-inflamatório, antidiabético, anticancerígeno, anti-hepatotoxicidade e anti-envelhecimento, no entanto, a compreensão dos mecanismos moleculares por trás de certas biofunções é limitada (WANG; NIE; ZHU, 2016). Embora as folhas da batata-doce apresentem antinutrientes, como ácido fítico, taninos, oxalatos que podem limitar a absorção de minerais e proteínas, a literatura sugere que esses compostos podem ser reduzidos através de processamento das folhas como fervura, fritura, desidratação e fermentação junto com a desidratação, tornando as folhas adequadas como vegetal (ABONG' *et al.*, 2021; ALAM, 2021).

## 2.2 Biorrefinarias

As biorrefinarias são instalações que processam matérias-primas de base biológica em produtos que atendam às demandas de diversos mercados, como combustíveis, plásticos, rações e produtos químicos, de forma sustentável (MURTHY, 2019). As biorrefinarias visam valorizar a biomassa, produzir produtos competitivos, mitigar os danos ambientais causados pelos combustíveis fósseis, promover a sustentabilidade com processos não baseados em petróleo e impulsionar a economia de base biológica em países desenvolvidos e em desenvolvimento (SOLARTE-TORO; CARDONA ALZATE, 2021).

Além disso, as biorrefinarias têm o potencial de mitigar os problemas relacionados à geração de resíduos, processando-os de maneira eficiente (SOLARTE-TORO; CARDONA ALZATE, 2021). Os resíduos provenientes de biomassas são geralmente classificados como primários, secundários e terciários. Resíduos primários são gerados durante o plantio de culturas alimentares e produtos florestais no campo, como talos, caules, folhas e palha. Resíduos secundários são produzidos quando as culturas alimentares são processadas. Já os resíduos terciários são aqueles gerados após o consumo dos produtos (LEE *et al.*, 2019).

Comparado ao modelo tradicional de biorrefinarias, onde o fornecimento de biomassa é realizado de forma centralizada, com os resíduos sendo coletados de uma área circular em torno da planta de biorrefinaria central (LIU; BAO, 2019), a natureza dispersa e variada desses resíduos exige que o pré-processamento seja realizado localmente e de forma descentralizada (ARAI; SMITH; AIDA, 2009). A abordagem tradicional levaria a um alto custo de transporte devido à baixa densidade desses resíduos. Na abordagem descentralizada, a biomassa seria processada em centros de processamento locais, e os materiais processados seriam fornecidos a diferentes indústrias de processamento final. Os produtos acabados dessas indústrias seriam então distribuídos ao mercado, incluindo as comunidades agrícolas. Essa abordagem oferece benefícios aos produtores, permitindo-lhes cultivar a safra e convertê-la em precursores de biocombustíveis e biomateriais. Além disso, a descentralização gera oportunidades de emprego e desenvolvimento de infraestrutura em áreas rurais (KUDAKASSERIL KURIAN *et al.*, 2013).

As biorrefinarias são fundamentais para a bioeconomia (SOLARTE-TORO; CARDONA ALZATE, 2021), que visa utilizar recursos biológicos renováveis para produzir uma ampla gama de bens e serviços. O compromisso da bioeconomia com a sustentabilidade é demonstrado através dos princípios da economia circular (WAGH *et al.*, 2024). A economia circular promove a redução, reutilização, reaproveitamento e reciclagem dos produtos em suas matérias-primas constituintes, visando reduzir a extração de recursos do sistema natural (MURTHY, 2019).

Para assegurar a sustentabilidade e a viabilidade econômica, é essencial desenvolver biorrefinarias que produzam uma gama diversificada de produtos finais que atendam a várias demandas de mercado, contribuindo para a economia circular (MAINA; KACHRIMANIDOU; KOUTINAS, 2017). Algumas políticas têm incentivado a promoção da bioeconomia (MAINA; KACHRIMANIDOU; KOUTINAS, 2017). Em 2015 foram definidos o Acordo de Paris e Agenda 2030. A Agenda 2030, é composta por 17 objetivos de desenvolvimento Sustentável (ODS) apresentados na Figura 2.2, com 169 metas. Esses objetivos, abordam três temas principais: redução da pobreza e bem estar humano, consumo e produção sustentáveis e gestão de recursos naturais (LUCAS *et al.*, 2016; UNITED NATIONS, 2015). Os ODS relacionados ao bem-estar podem ser considerados o resultado da realização dos demais, pois estão vinculados com uma sociedade mais sustentável. Os ODS relacionados aos recursos naturais focam na proteção, conservação, restauração e uso sustentável de fontes naturais críticas, como a água, com esforços ligados à implementação de políticas de proteção ambiental em nível nacional e internacional. Os ODS de produção e consumo sustentáveis estão mais alinhados aos conceitos de bioeconomia e biorrefinarias, a utilização da biomassa como fonte de energia e produção de produtos de valor agregado pode melhorar os indicadores de consumo e produção responsáveis, incentivar tecnologias inovadoras, e impulsionar o crescimento econômico (SOLARTE-TORO; CARDONA ALZATE, 2021).



Figura 2.2: Objetivos de desenvolvimento sustentável da Organização das Nações Unidas.

A abordagem de uma biorrefinaria integrada, onde vários produtos são extraídos de uma mesma matéria prima, requer a aplicação conjunta de diversos processos

tecnológicos, como processos mecânicos e químicos e as tecnologias termoquímicas e bioquímicas (CHERUBINI, 2010; WAGH *et al.*, 2024).

## 2.3 Aproveitamento por tecnologia bioquímica

Na conversão bioquímica, moléculas de biomassa são quebradas em moléculas mais simples por meio da ação de bactérias ou enzimas. Nesse trabalho, trataremos da fermentação, em particular da fermentação alcoólica, uma vez que a produção de etanol será um dos pontos centrais de avaliação deste trabalho.

### 2.3.1 Etanol derivado de material amiláceo

Desde a década de 1970, o bioetanol tem sido produzido a partir de várias matérias-primas, com destaque para a cana-de-açúcar e o milho (SOCCOL *et al.*, 2022). A partir de 1975, o Brasil adotou um programa governamental (ProAlcool) para incentivar a produção de etanol (BERTRAND; DUSSAP, 2022). Durante os quatro anos do programa, os veículos passaram por adaptações para poderem utilizar etanol como combustível, em 1979, o primeiro carro com um motor projetado para funcionar com etanol puro, saiu das linhas de montagem. Posteriormente, em 2003, começou a produção de veículos *flex-fuel*, que são capazes de operar com gasolina, etanol ou qualquer mistura desses combustíveis (BELINCANTA; ALCHORNE; TEIXEIRA DA SILVA, 2016; LEITE; LEAL, 2007).

Na Tabela 2.3 são apresentados os principais países produtores de etanol. Em 2021, foram produzidos 103.303 milhões de litros de etanol, os Estados Unidos lideraram a produção mundial de etanol, sendo responsáveis por 55 % da produção, enquanto o Brasil contribui com 27 % da produção global (RFA, 2021). A produção de etanol no Brasil é predominantemente obtida a partir de cana-de-açúcar, embora nas últimas safras tenha havido um aumento no uso do milho para produção de etanol (VIDAL, 2022). Em 2023, esse cenário evoluiu ainda mais, com a produção de etanol a partir do milho representando até o momento 17 % do total de etanol produzido no país (UNIÃO NACIONAL DA BIOENERGIA, 2023).

Tabela 2.3: Principais países produtores de etanol com as respectivas biomassas.

Países	Principais biomassas	Produção mundial (%)
Estados Unidos	Milho	55
Brasil	Cana de açúcar	27
União Européia	Beterraba sacarina, trigo, milho	5
China	Milho	3
Índia	Melaço	3
Canadá	Milho e trigo	2
Tailândia	Melaço	1

Fonte: RFA (2021)

No Brasil, para incentivo da produção de biocombustíveis, foi implementada a RenovaBio que é a Política Nacional de Biocombustíveis estabelecida pela Lei nº

13.576/2017. O RenovaBio determina metas anuais de descarbonização para o setor de combustíveis, visando incentivar maior participação de biocombustíveis na matriz energética de transportes do país, contribuindo também para concretização dos compromissos assumidos pelo Brasil no Acordo de Paris (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2023). O Acordo de Paris tem por objetivo a redução de emissões de gases de efeito estufa (GEE), neste contexto, o Brasil assumiu como compromisso a redução de 37 % de emissões em 2025 comparado ao ano de 2005, estendendo a meta para 43 % em 2030 (EPE, 2016).

O amido de milho é a principal fonte de carbono utilizada na produção de etanol de primeira geração nos Estados Unidos. O amido, em geral, é uma fonte renovável e considerada mais facilmente digerível para conversão em biocombustíveis do que as matérias-primas celulósicas utilizadas na produção de etanol de segunda geração (BERTRAND; DUSSAP, 2022; KRAJANG *et al.*, 2021). Entre as biomassas amiláceas, a batata-doce tem demonstrado potencial para produção de etanol, devido a maior rendimento de amido por unidade de terra cultivada em comparação aos grãos (KRAJANG *et al.*, 2021; LAREO; FERRARI, 2019; SRICHUWONG *et al.*, 2009). A batata-doce possui em média, 64 % em massa de amido em base seca (LAREO; FERRARI, 2019), e apresenta como vantagem o seu curto ciclo de vida, variando de 5 a 6 meses, permitindo duas colheitas por ano (RIZZOLO *et al.*, 2021).

O Brasil possui 354 instalações produtoras de etanol. A região sudeste detém a maior produção do país, responsável por 49,1 % do total, seguida pelas regiões Centro Oeste com 40,8 %, Nordeste com 5,7 %, Sul com 3,5 % e Norte com 0,88 % (ANP, 2022). O Estado do Rio Grande do Sul possui quatro unidades em operação, mas apesar da produção local, precisa importar cerca de 99 % de sua demanda de outros estados, como São Paulo e Mato Grosso do Sul (ANP, 2022; MDIC, 2023).

Em 2020, a primeira usina à base de batata-doce para produção de etanol no Estado do Rio Grande do Sul, recebeu licença prévia para instalação no município de Carazinho (CANAL RURAL, 2020). Em 2022 foram anunciados mais três projetos para produção de etanol no Estado (NOVA CANA, 2022). A cooperativa gaúcha Cotrijal pretende investir R\$ 300 milhões no desenvolvimento de uma usina de etanol no município de Não-Me-Toque, com produção de 70 milhões de litros de etanol por ano a partir de grãos (NOVA CANA, 2022). A CB Bioenergia iniciou os serviços de terraplanagem do terreno em fevereiro de 2023. A empresa pretende produzir 10 milhões de litros por ano no município de Santiago, tendo trigo, centeio e cevada como matérias-primas (OLIVEIRA, 2023a). A produtora de biodiesel BSBios tem planos de investir R\$ 556 milhões na instalação de uma planta de 220 milhões de litros anuais de etanol em Passo Fundo, a partir do processamento de cereais como milho, trigo, triticale. Os investimentos serão realizados no segundo semestre de 2024, com previsão de início das operações no segundo semestre de 2025 (MDIC, 2023).

O etanol produzido pode ser empregado não só como combustível, mas também para uso em aplicações farmacêuticas e para produção de bebidas destiladas como *uísque*, *shochu*, *gin*, *vodka* entre outras bebidas. Estudos demonstraram a viabilidade econômica de produção de etanol e bebida destilada de batata-doce utilizando a mesma fábrica,

produzindo cada produto de acordo com a demanda de mercado, mostrando assim que a diversificação de produtos a partir dos resíduos de batata-doce pode viabilizar essa biorrefinaria (WEBER; TRIERWEILER; TRIERWEILER, 2020).

### 2.3.2 Bebidas destiladas derivado de amiláceos

Ao contrário da produção de álcool etílico para fins industriais, como combustíveis, onde se pretende obter etanol hidratado combustível (EHC) (92,5-94,6 % em massa) (ANP, 2015), durante o processo de fermentação para produção de bebidas alcoólicas, além do álcool etílico são produzidas diversas substâncias, as quais resultam em bebidas com aromas e sabores variados, resultando em um produto final valioso comercialmente (MORAES, 2021).

A indústria de bebidas alcoólicas desempenha um papel importante na economia, oferecendo milhares de empregos em todo o Brasil (VIANA, 2022). A produção de bebidas alcoólicas no Brasil retomou seu crescimento no ano de 2018. No entanto, em 2020, a pandemia da Covid-19 impactou o setor, resultando em uma queda de 0,3 % dos volumes produzidos em 2021. Além disso, em relação ao consumo mundial, devido ao isolamento social e restrições da pandemia, o mercado “on-trade” (bares e restaurantes), impactaram na queda de volume de vendas de 6,5 % em 2020 em comparação ao ano de 2019; já em 2021 houve recuperação de 2,2 % (VIANA, 2022).

O mercado das bebidas alcoólicas é dividido nas categorias de cervejas, vinhos, destilado, cidras e *Ready-to-drink* - RDTs (bebidas compostas por mistura de uma base alcoólica com uma bebida não alcoólica, prontas para beber)(STATISTA, 2023). Dentre essas categorias, as cervejas são as bebidas mais consumidas no Brasil, seguidas pelas bebidas destiladas e os vinhos. No ano de 2021, as vendas no Brasil totalizaram aproximadamente 13 bilhões de litros de cerveja, 2 bilhões de litros de destilados e 645 milhões de litros de vinhos (VIANA, 2022). O crescimento das vendas em relação aos destilados está associado ao consumo dos coquetéis e, pela busca por bebidas consideradas de alta qualidade, conhecidas como bebidas *premium*.

As bebidas destiladas são obtidas por destilação de vinhos obtidos a partir da fermentação de uvas, de fermentados de frutas, grãos, tubérculos e raízes, de seiva, de mel e de diversas substâncias açucaradas (BUGLASS, 2011). A Tabela 2.4 apresenta as bebidas destiladas geralmente encontradas no mercado. Entre elas o sochu, soju, uísque, tiquira, vodca e o gin são produzidos através de matérias-primas amiláceas.

O Uísque, Whisky ou Whiskey é a bebida destilada com graduação alcoólica de 38 a 54 %, em v.v<sup>-1</sup>, a 20 °C, obtida de destilados simples de cereais envelhecidos, parcial ou totalmente maltados, podendo haver adição de álcool potável de origem agrícola, de destilado simples de cereais, de água para redução da graduação alcoólica e de caramelo para correção da cor (BRASIL, 2009). É encontrado com diferentes composições e aromas dependentes das matérias-primas utilizadas no processamento como cevada, milho, trigo, aveia e centeio (FILHO, 2016). A produção de uísque segue as etapas de maltagem onde é realizada a germinação do cereal para ativação e a liberação de enzimas capazes de hidrolisar o amido, produção do mosto (mosturação) e sacarificação por malte, fermentação, destilação, envelhecimento e cortes ou mistura (*blending*) (MORAES, 2021).



A tiquira apresenta graduação alcoólica de 36 a 54 %, em v.v<sup>-1</sup>, a 20 ° C, é obtida de destilado alcoólico simples de mandioca ou pela destilação de seu mosto fermentado (BRASIL, 2009).

Tabela 2.4: Principais bebidas destiladas.

Bebidas destiladas	Matéria Prima utilizada
Shochu	Arroz, cevada, batata-doce
Soju	Arroz, batata-doce
Cachaça	Cana de açúcar
Vodca	Grãos, raízes e tubérculos
Gin	Grãos, raízes e tubérculos
Rum	Melaço, cana de açúcar
Uísque	Milho, malte, centeio, aveia, trigo
Tequila	Planta do gênero agave
Brandy	Vinho ou mistura de frutas
Conhaque	Vinho
Graspa	Bagaço de uva
Tiquira	Mandioca

Fonte: FILHO (2016); MODA; SUGIMOTO; WANIKAWA (2023) e KIM *et al.* (2014)

A vodka e o gin são bebidas destilado-retificadas, uma vez que são produzidos a partir de etanol de elevada pureza (FILHO, 2016). De acordo com a legislação, a Vodca, Vodka ou Wodka é a bebida com graduação alcoólica de 36 a 54 %, em v.v<sup>-1</sup>, a 20 °C, obtida de álcool etílico potável de origem agrícola ou de destilado alcoólico simples de origem agrícola retificado, seguidos ou não de filtração por meio de carvão ativado, para atenuar os caracteres organolépticos da matéria-prima original (BRASIL, 2009).

O Gim ou Gin é a bebida com graduação alcoólica de 35 a 54 %, em v.v<sup>-1</sup>, a 20°C, obtida pela redistilação de álcool etílico potável de origem agrícola, na presença de bagas de zimbro (*Juniperus communis*), ou pela adição de extrato de bagas de zimbro, com ou sem outros materiais vegetais aromáticos, ao álcool etílico potável de origem agrícola (BRASIL, 2009). Para produção de vodka e gin são utilizados diferentes matérias-primas como grãos (centeio, cevada, milho, trigo, arroz), tubérculos (batatas), raízes (mandioca) ou melaço (FILHO, 2016; MORAES, 2021). A vodka e gin são classificados como bebidas destiladas não-congenéricas, pois podem ser obtidas de diferentes matérias-primas sem padrões definidos para as etapas de processamento, diferentemente das bebidas congenéricas como o Uísque, Rum e Brandy.

Outras bebidas destiladas têm ganhado adesão no Brasil, como o Shochu e o Soju. O Shochu é um destilado de origem Japonesa, pode ser produzido com cevada, batata-doce e arroz (HASHIMOTO *et al.*, 2022). O Soju é uma bebida destilada mais consumida na Coreia, é produzida principalmente utilizando arroz, mas também com outros amiláceos como a batata-doce (KIM *et al.*, 2014; KIM, 2023).

O Sochu ou Shochu é uma bebida destilada com menor graduação alcoólica comparado a outras bebidas destiladas. Segundo a legislação Brasileira, o mesmo pode apresentar de

15 a 35 %, em v.v<sup>-1</sup>, a 20 °C, é obtido da destilação do mosto fermentado de arroz, adicionado ou não de tubérculo, raiz amilácea e cereal, em conjunto ou separadamente (BRASIL, 2009). O Shochu de batata-doce normalmente é encontrado com graduação alcoólica de 25 % v.v<sup>-1</sup> (TAKAMINE, 2019). O Shochu além de ser uma bebida pronta para consumo, também é utilizado como base alcoólica para produção de bebidas mistas como o Chu-Hai. O Chu-hai originalmente era produzido pela pré-mistura de álcool destilado e Shochu, passando por uma infusão com suco de limão extraído das frutas inteiras. Entretanto, com a crescente popularização da bebida novos ingredientes foram implementados, criando variações da bebida (OLIVEIRA, 2023b). No ano de 2018, inspirado nessa bebida a Coca-Cola lançou a primeira bebida alcoólica do seu portfólio no Japão, o “Lemon-Dou”. A comercialização na América Latina teve início em 2023, começando pelo México, e em abril do mesmo ano, a bebida chegou ao mercado Brasileiro com três opções de produtos, apresentando variações no teor alcoólico em 3 %, 5 % e 7 % v.v<sup>-1</sup> (OLIVEIRA, 2023b).

Outra iniciativa relevante para disseminar o conhecimento em relação a produção de bebidas, ocorreu pela segunda vez organizada pela importadora Meka Sake, através do evento intitulado “The Shochu Academy”. Essa iniciativa ocorreu em São Paulo, na primeira edição, e na segunda edição foi realizada tanto em São Paulo como no Rio de Janeiro, foi dedicada aos profissionais da coquetelaria e dos restaurantes, incentivando os bares e restaurantes a oferecer as bebidas em seus cardápios (CNN, 2023).

O processo de produção de etanol e bebidas destiladas pode variar de acordo com o carboidrato presente na matéria-prima, bem como nos métodos tradicionais adotados para cada bebida específica. No entanto, de forma geral, a produção de etanol a partir de amiláceos segue etapas essenciais, que incluem o cozimento, hidrólise, fermentação e pôr fim a destilação (FILHO, 2016).

### 2.3.3 Hidrólise

Em comparação com as matérias primas açucaradas utilizadas para a produção de etanol, como a cana de açúcar, os materiais amiláceos necessitam de uma etapa adicional de processamento chamada hidrólise, que garante a transformação do amido em açúcares fermentescíveis (BERTRAND; DUSSAP, 2022). A hidrólise pode ser realizada através de ação química, utilizando ácidos, ou por meio de ação biológica, empregando as enzimas.

#### 2.3.3.1 Hidrólise ácida

A hidrólise ácida foi descoberta por volta de 1811, quando o químico alemão Kirchoff mostrou que, fervendo o amido de trigo com ácido sulfúrico diluído, poderia ser obtido um xarope (DZIEDZIC; KEARSLEY, 1995). Desde então, outros tipos de amidos passaram a ser avaliados, assim como outros ácidos, como ácido clorídrico e perclórico (JAGATEE *et al.*, 2021).

A hidrólise ácida é reconhecida como um método simples, com recursos de baixo custo e rápida taxa de reação (AZMI; MALEK; PUAD, 2017; JAGATEE *et al.*, 2021). No entanto, apresenta algumas desvantagens, como rendimento relativamente baixo e formação de subprodutos indesejados, como derivados de furanos como hidroximetilfurfural e furfural

que podem inibir o crescimento celular (JAGATEE *et al.*, 2021; RAMPRAKASH; MUTHUKUMAR, 2014).

Devido a especificidade das enzimas e ausência de reações secundárias (SANCHES *et al.*, 2008), o ácido foi amplamente substituído pelo uso das enzimas que podem alcançar até 95 % de conversão do amido em glicose (HUA; YANG, 2016). Apesar das vantagens apresentadas pelas enzimas na hidrólise de amiláceos, como a batata-doce, alguns autores continuam investigando a utilização da hidrólise ácida nesse contexto (CHOOKLIN; NINUPATHAM; CHOOJIT, 2020; RIZZOLO *et al.*, 2021; SANTOS *et al.*, 2020).

### 2.3.3.2 Hidrólise Enzimática

A partir de 1960, houve um avanço significativo na utilização de enzimas na indústria de processamento de amido (HUA; YANG, 2016). As principais enzimas envolvidas no processo de hidrólise do amido são a  $\alpha$ -amilase e a amiloglicosidase (FILHO, 2016). A  $\alpha$ -amilase é responsável por hidrolisar as ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4 no amido. Já as glucoamilases, também conhecidas como amiloglicosidases decompõem as ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4 e também ligações  $\alpha$ -1,6,  $\alpha$ -1,3 e  $\alpha$ -1,2 em menor grau (HUA; YANG, 2016).

O processo convencional de hidrólise utilizando enzimas pode ser dividido em três etapas: gelatinização, liquefação e sacarificação (LAREO *et al.*, 2013). Na etapa de gelatinização, a integridade do grânulo do amido, formada por pontes de hidrogênio intra e intermoleculares, é enfraquecida na presença de água e calor, permitindo o inchaço ou gelatinização do grânulo, facilitando a ação das enzimas hidrolíticas (AZMI; MALEK; PUAD, 2017; DZIEDZIC; KEARSLEY, 1995). Na etapa de liquefação é adicionada a  $\alpha$ -amilase, essa etapa normalmente é realizada em temperaturas em torno de 85-110°C, e como resultado obtém-se uma solução de amido contendo dextrinas e pequenas quantidades de glicose (LAREO *et al.*, 2013; SANCHES *et al.*, 2008). Lareo *et al.* (2013) avaliaram a necessidade da realização da gelatinização do amido de batata-doce antes da etapa de liquefação e concluíram que essas etapas podem ser realizadas de forma simultânea, pois ambas ocorrem em altas temperaturas. Na etapa seguinte, chamada sacarificação, ocorre a hidrólise quase completa do amido (95 % a 97 % de glicose) pela ação da glucoamilase a uma temperatura mais baixa que a etapa anterior, de 50°C a 60°C (HUA; YANG, 2016).

No processo convencional há um alto consumo de energia devido as temperaturas utilizadas nas etapas de gelatinização e liquefação. No entanto, para minimizar esses gastos energéticos, outros processos têm sido estudados, como a hidrólise do amido granular, também conhecida como hidrólise de amido cru, hidrólise a frio, hidrólise de amido nativo ou hidrólise de amido na temperatura subgelatinização. Nesse processo a hidrólise é realizada em temperaturas abaixo do ponto de gelatinização, com enzimas próprias para hidrolisar o amido granular (GSHE) (CINELLI *et al.*, 2015).

Diversos estudos foram realizados para a produção de etanol a partir de batata-doce, empregando tanto o processo convencional (DEWAN *et al.*, 2013; DUVERNAY; CHINN; YENCHO, 2013; LAREO *et al.*, 2013; LAREO; FERRARI, 2019) quanto processos alternativos (MASIERO *et al.*, 2014; SCHWEINBERGER *et al.*, 2016). Em trabalhos anteriores de nosso grupo de pesquisa, a hidrólise a frio foi avaliada para a batata-doce. Masiero *et al.* (2014)

avaliaram a influência de diferentes tratamentos na hidrólise de batata-doce fresca, avaliando as temperaturas de 32 °C, 42 °C, 52 °C e 62 °C durante 1 h, usando a preparação comercial de enzimas próprias para degradação de amido granular Stargen™ 002 (contém uma  $\alpha$ -amilase de *Aspergillus kawachi* expressa em *Trichoderma reesei* e glucoamilase de *Trichoderma reesei*), os autores concluíram que a temperatura de 52 °C por 1 h resultou na maior concentração de glicose. Os autores também realizaram a fermentação do mosto e obtiveram 78,2 % de rendimento de fermentação, porém baixa concentração de etanol no meio devido à pequena quantidade de matéria-prima utilizada (0,2 kg L<sup>-1</sup>). No trabalho seguinte, Schweinberger *et al.* (2016), utilizaram maiores proporções de batata-doce (1,5 kg L<sup>-1</sup>) e investigaram a necessidade de pré-tratamento da batata-doce antes do processo de hidrólise. Os autores pré-aqueceram apenas a batata-doce até a temperatura de 76 °C, seguida de hidrólise simultânea à fermentação com adição de Stargen™ 002 e levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Os resultados revelaram que o aquecimento prévio da batata-doce aumentou significativamente o rendimento da fermentação, alcançando um valor de 75,7 % em comparação com a batata-doce crua que apresentou rendimento de apenas 37,1 %, mostrando que mesmo usando enzimas adequadas para hidrólise de amido granular, a pré-tratamento de gelatinização proporcionou uma melhoria significativa no rendimento de processo.

As enzimas comerciais utilizadas nos processos de hidrólise são predominantemente produzidas por bactérias como *Bacillus licheniformis*, cepas modificadas de *Escherichia coli* ou *Bacillus subtilis*, e também fungos como *Aspergillus sp.*, *Aspergillus niger* *Aspergillus awamori* (HUA; YANG, 2016; SANCHES *et al.*, 2008).

Em alguns processos, são utilizadas enzimas provenientes da malteação (germinação de um cereal), como na fabricação de Uísque (MORAES, 2021). Já em processos tradicionais de fabricação do Shochu, utiliza-se uma fonte enzimática chamada Koji. O Koji é produzido pela cultura de *Aspergillus* cultivada em arroz ou outros grãos (UTSUNOMIYA; GOTO, 2021), levando cerca de 40 horas para ser produzido. Após a sua produção, o Koji é utilizado no processo tradicional do Shochu, onde é misturado com a levedura para a primeira fermentação, que leva em torno de 5 dias, posteriormente a batata-doce é cozida e adicionada ao mosto para a segunda fermentação, que ocorre em torno de 9 dias, por fim realiza-se a destilação (MODA; SUGIMOTO; WANIKAWA, 2023; YOSHIZAKI *et al.*, 2011).

#### 2.3.4 Fermentação Alcoólica

A fermentação alcoólica é o processo que ocorre em condições anaeróbias, no qual os açúcares fermentescíveis produzidos na etapa de hidrólise são convertidos em álcool, gás carbônico, energia na forma de adenosina trifosfato (ATP) e calor, pela ação de leveduras (FILHO, 2016). A maioria das leveduras utilizadas na fabricação de bebidas alcoólicas e etanol combustível são do gênero *Saccharomyces*, mais especificamente da espécie *Saccharomyces cerevisiae* (KUNO, 2022).

Na primeira etapa da fermentação alcoólica, ocorre a glicólise, quebra das moléculas individuais de glicose em duas moléculas de piruvato (KUNO, 2022). A partir desse ponto, o etanol é produzido por meio de duas reações sucessivas. Na primeira reação, a enzima piruvato descarboxilase catalisa a descarboxilação do piruvato a acetaldeído e CO<sub>2</sub>. Na segunda reação, o acetaldeído formado é reduzido a etanol pela enzima álcool

desidrogenase, que regenera o cofator nicotinamida (NAD) oxidado (FILHO, 2016). Assim, uma molécula de glicose é convertida em duas moléculas de etanol e duas moléculas de dióxido de carbono (KUNO, 2022).

A fermentação pode ser realizada através de duas configurações distintas: Hidrólise e Fermentação Separadas (SHF), em que cada processo é executado em um reator distinto, representando o processo convencional, e a sacarificação e fermentação simultâneas (SSF). O SHF oferece vantagens como liberdade de operação, permitindo que os processos de hidrólise e fermentação ocorram em suas condições ótimas e a possibilidade de realizar fermentação contínua com reciclagem de células (VIGNESHWARAN *et al.*, 2018). A principal desvantagem do SHF é o risco de contaminação devido ao maior tempo de residência associado ao processo de hidrólise. Já o processo SSF apresenta como vantagens eficiência de hidrólise melhorada, redução do risco de contaminação e o consumo imediato de unidades monossacarídicas pela levedura. Além disso, o SSF permite a redução de custos, já que é necessária apenas um reator para hidrólise e fermentação (VIGNESHWARAN *et al.*, 2018). No estudo de Schweinberger; Trierweiler; Trierweiler, (2019) desenvolvido no GIMSCOP, foi proposto um método que integra a redução de viscosidade do mosto juntamente com a hidrólise e fermentação. Inicialmente é realizado um pré-tratamento da batata-doce a 76 °C e, em seguida, após o resfriamento da batata-doce são adicionadas uma mistura de enzimas comerciais para amido granular, a pectinase para redução da viscosidade e a levedura, assim, os três processos ocorrem em uma única etapa à temperatura de 34 °C por 19 horas. Os autores obtiveram eficiência de conversão de etanol superior a 90 %, tornando o processo mais prático e com menor gasto energético quando comparado ao processo convencional SHF.

As leveduras devem apresentar as seguintes características para serem adequadas para a fermentação: eficiência na conversão do substrato, velocidade de fermentação acelerada, elevado rendimento, capacidade de tolerância ao etanol, resistência às infecções (FILHO, 2016).

Durante o processo de fermentação para produção de bebidas destiladas são produzidos compostos de aroma e sabor. Embora o álcool seja um dos principais compostos no mosto fermentado, também são produzidos outros subprodutos conhecidos como componentes secundários ou congêneres. Esses compostos incluem álcoois, álcoois superiores (n-propanol, isobutanol e álcool isoamílico), ésteres, aldeídos, ácidos e furfural (BUGLASS, 2011; FILHO, 2016).

Além do etanol, outros álcoois são encontrados no mosto, como o glicerol e o metanol. O glicerol apresenta concentração variando de 6 a 10 g L<sup>-1</sup> e confere sensações doces ao fermentado (ZAMORA, 2009). O metanol deve ser monitorado pois já foi relacionado a problemas nocivos à saúde. Este álcool normalmente é originado pela utilização de enzimas pectinolíticas que não só hidrolisam a pectina, mas acabam por hidrolisar o éster metílico da pectina (atividade da pectinesterase), resultando na formação de metanol (ANDRAOUS *et al.*, 2004), podendo levar a concentrações acima do limite especificado por legislação em bebidas destiladas.

Álcoois superiores são produzidos durante a fermentação alcoólica através da conversão dos aminoácidos de cadeia ramificada presentes no meio, e são importantes

precursores para a formação de ésteres, que estão associados a aromas agradáveis. Entretanto, em concentrações elevadas, os álcoois superiores apresentam características indesejáveis de sabor e odor, uma vez que tendem a se concentrar durante o processo de destilação (BUGLASS, 2011). Os ésteres podem ser sintetizados a partir de acetil-coA e os diferentes álcoois, exalam diferentes odores, como cola (acetato de etila), banana (acetato de isoamila) ou rosa (acetato de feniletanol). Os diferentes ésteres de ácidos graxos e etanol emitem um aroma frutado. Todos os ésteres, com exceção do acetato de etila, exalam um cheiro agradável e contribuem positivamente ao aroma do vinho (ZAMORA, 2009).

O ácido acético é o principal ácido identificado nos mostos, e em altas concentrações, pode deixar odor de vinagre, sendo utilizado para expressar a acidez volátil da bebida. O ácido acético pode ser produzido pelas leveduras, bem como por bactérias do ácido láctico e do ácido acético. Sendo assim, elevadas concentrações de ácido acético podem indicar contaminação láctica ou produção aumentada pelas leveduras por meio da hidrólise de acetil-coA (ZAMORA, 2009). Na produção de vinhos, é comum utilizar o metabissulfito de potássio, pois libera o gás sulfuroso ( $\text{SO}_2$ ) que atua inibindo as bactérias responsáveis pelo avinagramento dos vinhos, auxiliando a manutenção de baixos níveis de acidez volátil na bebida (RIZZON; ZANUZ; MANFREDINI, 1994).

O furfural é gerado a partir do aquecimento das pentoses. As pentoses se convertem em 5-metilfurfural, enquanto as hexoses em 5-hidroximetil furfural. Teores relativamente altos desses compostos geram odor de caramelo ou requeimado nas aguardentes (FILHO, 2016). Na legislação brasileira, são atribuídos limites para esses compostos, a fim de garantir os padrões de identidade e de qualidade do destilado.

### 2.3.5 Destilação

A destilação é uma técnica amplamente utilizada na indústria química, tem como objetivo separar dois ou mais componentes líquidos em uma mistura através da diferença de volatilidade relativa ou pontos de ebulição (DESIKAN; KRISHNA; SANKAR RAO, 2022; MUJTABA, 2004). Quanto maior a diferença na volatilidade relativa entre os componentes, mais fácil é realizar a separação dos mesmos (MUJTABA, 2004). De forma geral o processo de destilação consiste no aquecimento de uma mistura, onde o componente com menor ponto de ebulição torna-se volátil, formando um vapor rico em componentes leves e o líquido não vaporizado rico no componente mais pesado; o vapor é conduzido ao condensador, onde é resfriado e retorna ao estado líquido, resultando em novos produtos purificados (FILHO, 2016; MUJTABA, 2004).

O processo de destilação pode ser realizado de modo contínuo ou descontínuo em bateladas. Na destilação contínua (Figura 2.3 (a)), uma mistura é alimentada em um ou mais pontos ao longo da coluna, o líquido desce pela coluna devido à gravidade, enquanto o vapor sobe pela coluna. O vapor que atinge o topo da coluna é parcialmente ou totalmente condensado. Parte do líquido condensado retorna para a coluna como refluxo, enquanto o restante é retirado como destilado. O líquido não vaporizado é retirado da coluna como produto de fundo. A seção da coluna acima da alimentação retifica o fluxo de vapor com componentes leves e, portanto, é denominada como seção retificadora. A seção

da coluna abaixo da alimentação remove os componentes pesados do fluxo de vapor para o fluxo de líquido e é denominado como seção de esgotamento (MUJTABA, 2004).

A destilação em batelada convencional (Figura 2.3 (b)) é composta por um refeedor, onde a mistura de alimentação é carregada e aquecida, uma coluna retificadora com pratos ou recheio, conectada a um sistema de condensação total ou parcial (MUJTABA, 2004). Os produtos são retirados após o tanque de refluxo e são direcionados a uma série de tanques acumuladores de produto. Enquanto na destilação contínua a alimentação está entrando continuamente na coluna, onde a quantidade alimentada que entra na coluna é igual a quantidade total que sai como produtos superiores e inferiores, na destilação em batelada a mistura é alimentada no refeedor somente no início do processo (SORENSEN, 2014). Assim, no processo em batelada, à medida que os vapores são condensados e retirados, a graduação alcoólica da mistura inicial diminui, resultando em um aumento da temperatura de ebulição (MORAES, 2021).

Entre as vantagens da destilação em batelada estão a simplicidade de operação, flexibilidade e a facilidade de rastreamento dos produtos. Além disso, para uma mistura contendo “n” componentes, o processo em batelada requer uma única coluna, enquanto no processo contínuo são necessárias (n-1) colunas contínuas para separar todos os componentes (MUJTABA, 2004). No entanto, quando comparada à destilação contínua, a natureza inerente não estacionária e a menor eficiência em termos energéticos, são desafios adicionais da destilação em batelada (WITTGENS; SKOGESTAD, 1998).

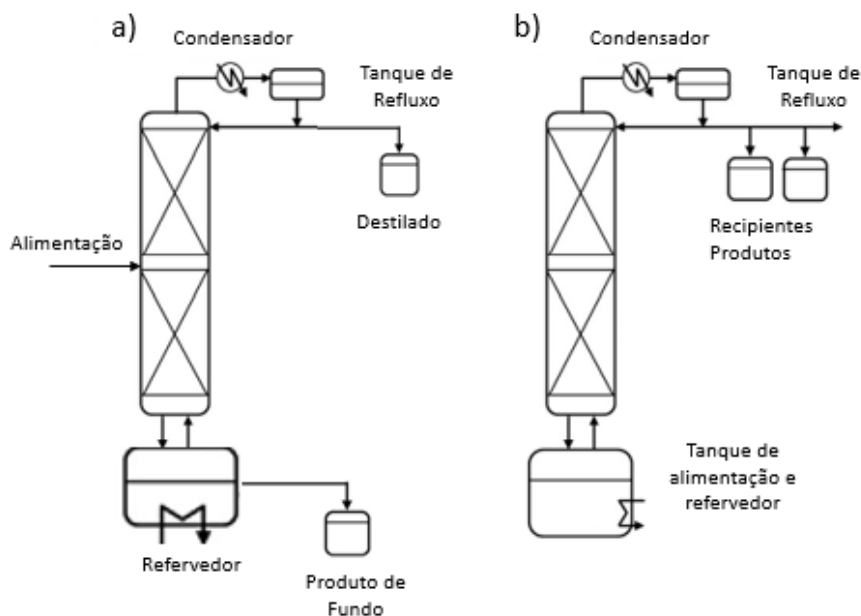


Figura 2.3: (a) Destilação contínua e (b) Destilação em batelada. FONTE: Sorensen (2014)

Durante o processo de destilação ocorre transferência de massa simultânea do líquido para o vapor pela vaporização e do vapor para o líquido pela condensação (FOUST *et al.*, 1982). Para manter o contato contínuo entre as fases melhorando a transferência de massa, são utilizados diferentes dispositivos como pratos ou recheios dentro das colunas

(MUJTABA, 2004). As colunas recheadas são empregadas em situações em que a utilização de colunas de diâmetros relativamente pequenos é suficiente para operar com as vazões desejadas de líquidos. Os anéis de *raschig* são um tipo de recheio amplamente utilizados nas indústrias devido ao baixo custo (FOUST *et al.*, 1982).

O processo de destilação para a produção de bebidas destiladas pode ser realizado em colunas contínuas (cachaças de coluna) ou em destiladores em batelada chamados de alambiques. As cachaças produzidas em alambiques, são denominadas artesanais, e a produção normalmente é realizada em menor escala. Já na produção de álcool etílico potável, utilizado na produção de vodkas e gin, a destilação é realizada em múltiplas colunas contínuas, as quais permitem uma melhor remoção dos congêneres do destilado, processo utilizado em destilarias de média e grande produção (FILHO, 2016).

Os alambiques tradicionais eram compostos por caldeira, capitel, alonga e serpentina. O capitel, elmo ou capacete é uma peça fixada verticalmente sobre a caldeira e tem dimensões mais longas ou mais curtas de acordo com o fabricante. A alonga é um tubo que recolhe os vapores da caldeira e os encaminha para o exterior. A serpentina serve para finalização da condensação dos vapores e resfriamento à temperatura ambiente (MORAES, 2021). Com o passar do tempo, algumas inovações foram introduzidas como o uso de deflagmadores, introduzidos no capitel para melhorar a retrogradação dos vapores, destilação em alambiques de três corpos, que apresentam como vantagens o aumento de rendimento do processo, redução das perdas de etanol devidas à separação das frações cabeça e cauda, como também redução com os gastos de vapor, água e mão de obra, por fim o processo de dupla destilação também é utilizado para obter um destilado de melhor qualidade (FILHO, 2016).

Os alambiques eram construídos de cerâmica ou cobre (FILHO, 2016). O cobre além de ser um bom condutor de calor, apresenta como vantagens elevada resistência ao desgaste e é maleável (BUGLASS, 2011). Estudos têm associado o cobre com a formação de carbamato de etila, um carcinogênico (FILHO, 2016). Na legislação são estabelecidos limites para este contaminante que não deve exceder 210 µg/L (BRASIL, 2009). Portanto, os produtores devem realizar o controle da produção e fiscalização adequada para manter esse composto dentro do limite estabelecido. Algumas pesquisas sugerem a utilização de dispositivos de cobre na parte ascendente dos alambiques, associada à substituição do cobre por aço inoxidável na sua parte descendente (FARIA, 1989). Apesar dessas preocupações, os benefícios anteriormente mencionados continuam a manter o cobre como um material amplamente utilizado na construção de alambiques. Além disso, a presença do cobre é importante na destilação devido a sua capacidade de reação com os compostos sulfurados indesejáveis, como os dimetilsulfeto (DMS) e mercaptanas (sulfurados com o grupo funcional -SH), formados pela degradação de aminoácidos (metionina, cisteína e cistina) (ALCARDE, 2017). Assim, é necessário a presença de cobre no capitel do alambique para reduzir a presença desses compostos. O íon cúprico catalisa a oxidação desses compostos convertendo-os a sulfetos e sulfatos que não são aromáticos, reduzindo assim o defeito sensorial da bebida (ALCARDE, 2017). Alguns cuidados devem ser tomados em relação a contaminação da bebida pelo cobre, devido a formação do “azinhavre”. O “azinhavre” é o carbonato básico de cobre  $[Cu_2(OH)_2CO_3]$ . Esse composto é formado pela oxidação do cobre metálico na presença de água e  $CO_2$ . Para evitar este



problema recomenda-se durante as paradas prolongadas do equipamento manter o alambique totalmente preenchido com água (ALCARDE, 2017). A legislação estabelece o máximo de 5mg/L de cobre na cachaça (BRASIL, 2009)

No processo tradicional de destilação de cachaça é realizada a separação através de três frações distintas denominadas “cabeça”, “coração” e “cauda”. A fração “cabeça” é rica em compostos voláteis como ésteres, aldeídos, metanol e acetato de etila compostos reconhecidos pela toxidade e sabor agressivo. É recomendado separar de 5 % a 10 % do volume total obtido na destilação inicial, correspondente a essa fração. Geralmente, o corte é realizado em torno da graduação alcoólica de 45 % a 50 % (v/v). A segunda fração denominada “coração” é rica em etanol e possui menor proporção dos componentes mais leves encontrados na fração “cabeça”, além de outros compostos secundários. Essa fração representa cerca de 80 % do volume do destilado e é conhecida como a cachaça propriamente dita. A terceira fração denominada “cauda”, é constituída de compostos mais pesados e indesejados como furfural, ácido acéticos, álcoois superiores. Essa fração corresponde 10 % a 15 % do volume total do destilado e normalmente é coletada na graduação alcoólica de 38 % (v/v) até 10 % (v/v) (FILHO, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2005). A fração residual que sobra no alambique, é chamada de vinhaça e, posteriormente, pode ser aplicada na lavoura, viabilizando a reposição de nutrientes e água ao solo.

#### 2.3.5.1 Destilação em batelada com configuração não-convencional

Além da destilação em batelada convencional outras configurações alternativas foram investigadas, buscando oportunidades de aprimoramento, maior flexibilidade e eficiência energética no processo de destilação em batelada. Entre essas configurações estão a Coluna de Destilação em batelada Invertida, a Coluna de Destilação em batelada com Vaso Intermediário e Coluna de Destilação em batelada com Múltiplos Vasos (MUJTABA, 2004). Na coluna de Destilação em batelada Invertida a alimentação é realizada no topo da coluna (Figura 2.4 (a)). Trata-se, assim de uma coluna de esgotamento. Os produtos são recolhidos na base da coluna, os componentes com maiores pontos de ebulição são os primeiros a serem recuperados. Uma das principais vantagens dessa configuração é a possibilidade de coleta do componente mais leve com alta pureza no vaso de condensação. Além disso, para misturas binárias, quando o componente leve está presente em quantidades reduzidas, a coluna invertida apresenta menor tempo de operação comparado a coluna de destilação em batelada convencional, pois é mais demorado remover uma pequena quantidade desse componente leve na parte superior de uma coluna regular usando uma razão de refluxo muito alta do que remover uma grande quantidade de componente pesado da parte inferior de uma coluna invertida (SORENSEN, 2014).

Na Coluna de Destilação em batelada com Vaso intermediário a separação é dividida em seções de retificação e de esgotamento com alimentação na seção intermediária, assim como acontece na destilação contínua (Figura 2.4 (b)) (MUJTABA, 2004).

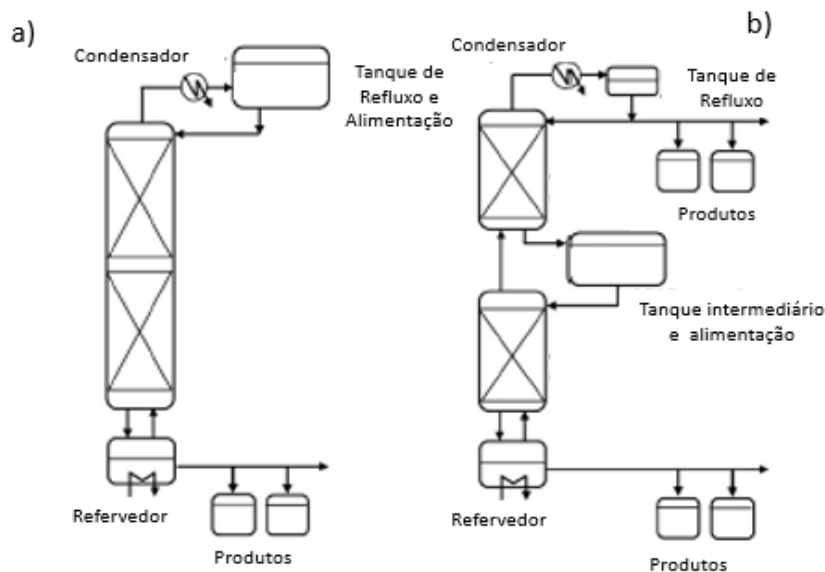


Figura 2.4: (a) Destilação em batelada Invertida e (b) Com vaso intermediário. FONTE: Sorensen (2014)

#### 2.3.5.2 Coluna de Destilação em batelada com Múltiplos Vasos

O sistema de destilação em batelada com múltiplos vasos foi proposto por Hasebe; Kurooka e Hashimoto (1995), essa configuração é uma extensão do sistemas de coluna invertida e coluna de vaso intermediário. A configuração de múltiplos vasos compreende três ou mais seções de coluna com vasos laterais localizados entre elas (Figura 2.5). A mistura de alimentação e os produtos podem ser carregados e retirados desses vasos laterais, assim como do vaso de refluxo e do retervedor (SORENSEN, 2014). Esse sistema pode separar  $(N+1)$  componentes com  $N$  colunas, simultaneamente. Uma característica importante desse sistema é que apenas a primeira coluna possui um retervedor e a última possui o condensador, assim é chamado de “Sistema de Destilação por Batelada com Múltiplos Efeitos”, pois o vapor que sai do topo de uma coluna é alimentado diretamente na próxima coluna, assim o calor latente do vapor é utilizado de forma eficiente como fonte de calor nas  $N$  colunas (HASEBE; KUROOKA; HASHIMOTO, 1995).

Segundo Hasebe; Kurooka; Hashimoto (1995), a operação desse sistema é realizada em refluxo total, inicialmente os vasos de cada coluna são preenchidos com a mistura de alimentação, o calor é fornecido ao vaso inferior da primeira coluna, o vapor sobe ao topo da coluna e é fornecido à base da coluna seguinte, o líquido no vaso inferior é retornado ao topo da coluna anterior. A operação é encerrada quando as composições do líquido em cada vaso atendem as especificações desejadas. Comparado ao sistema convencional de destilação em batelada, o sistema com múltiplos vasos necessita de menor energia para separar múltiplos componentes além de não necessitar de separação de produtos um de cada vez. Além disso, através de simulações Hasebe; Kurooka; Hashimoto (1995)

descobriram que o sistema tem melhor desempenho de separação do que um sistema contínuo, quando utilizado para separar misturas com um maior número de componentes.

Diferentes estratégias foram avaliadas para operação da destilação em múltiplos vasos, uma delas está associada ao conhecimento da composição da mistura de alimentação, desse modo com base no balanço de massa realizado antecipadamente o acúmulo final de cada vaso é calculada e um sistema de controle de nível é ajustado para manter o acúmulo constante em cada vaso. Em casos que a composição da alimentação não é conhecida com exatidão, propõem-se, após um certo período, ajustar o acúmulo em cada vaso com base em medições de composição (HASEBE; KUROOKA; HASHIMOTO, 1995). Outra estratégia é baseada no controle direto das composições, as mesmas são controladas ajustando as vazões de refluxo para obter a pureza desejada em cada vaso, ajustando de forma indireta o acúmulo em cada vaso (SORENSEN, 2014). No entanto, comumente não é possível medir em linha a composição da mistura, dessa forma a solução alternativa proposta por SKOGESTAD *et al.* (1995) foi controlar a temperatura em cada seção da coluna, controlando indiretamente a composição e o acúmulo em cada vaso através da variação do refluxo (SKOGESTAD *et al.*, 1995; SORENSEN, 2014). O ponto de ajuste de temperatura para cada coluna foi definido como uma média aritmética das temperaturas de ebulição dos dois componentes-chave a serem separados naquela seção da coluna (SKOGESTAD *et al.*, 1995; WITTGENS; SKOGESTAD, 1997). Os autores determinaram que essa estratégia de controle foi favorável, uma vez que a composição final do produto é independente da composição da carga de alimentação.

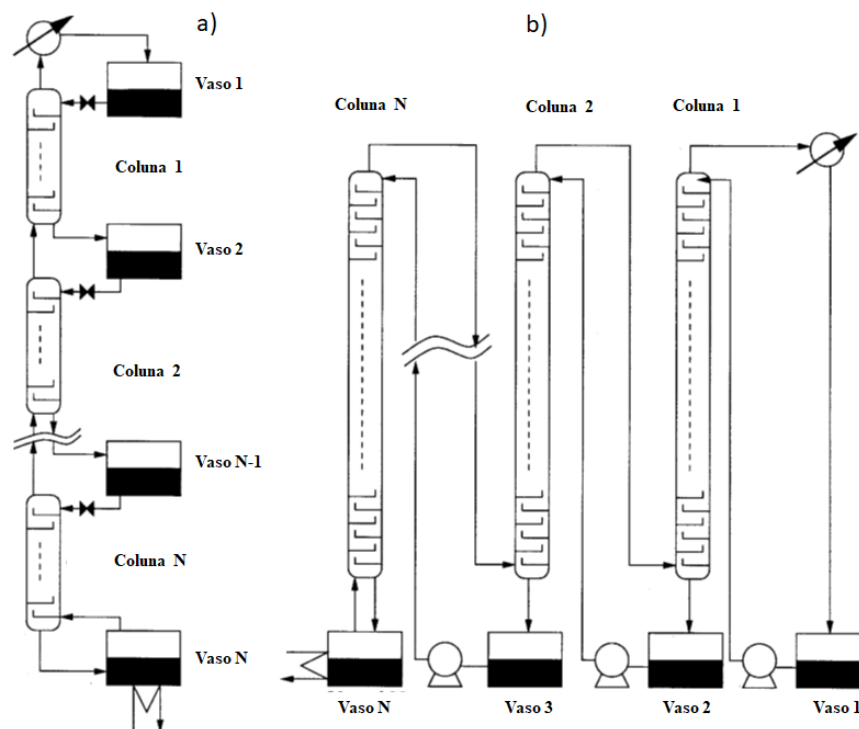


Figura 2.5: Sistema de destilação com Múltiplos Vasos a) Layout vertical e b) Layout horizontal. FONTE: LOW; SORENSEN (2004)

## 2.4 Aproveitamento por tecnologia termoquímica

O processamento termoquímico compreende a utilização de calor com o propósito de converter a biomassa em energia ou produtos de valor agregado, como produtos químicos e biomateriais. São gerados produtos em forma de gás, líquidos ou sólidos carbonáceos semelhantes ao carvão (BOATENG, 2020a). Dentre as vias termoquímicas estão a combustão, torrefação, pirólise e gaseificação (BASU, 2013a). Esses processos se distinguem principalmente quanto às condições de temperatura, tempo de residência e à atmosfera utilizada, assim, originam-se diferentes produtos em cada processo. A Tabela 2.5 apresenta algumas dessas características. Neste trabalho, serão investigados os processos térmicos de torrefação e pirólise.

Tabela 2.5: Condições utilizadas nos processos térmicos.

Processo Térmico	Atmosfera	Temperatura (°C)	Produtos principais
Combustão	Excesso de Oxigênio	700-1400	Calor
Torrefação	Ausência ou presença parcial de oxigênio	200-300	Biomassa torrefada
Pirólise	Ausência de oxigênio	300-600	Líquidos, sólidos e gases
Gaseificação	Oxigênio parcial	500-1300	Gases

FONTE: BASU, (2013a) e BOATENG,(2020a)

### 2.4.1 Torrefação

A utilização da biomassa bruta como fonte de energia apresenta características desfavoráveis em comparação com os hidrocarbonetos fósseis. A biomassa bruta possui densidade energética inferior, são hidrofílicas e vulneráveis à biodegradação gerando problemas de armazenamento e logística (KIEL; JANSSEN; JOSHI, 2015). A torrefação é o processo termoquímico que ocorre em um ambiente inerte ou com baixo teor de oxigênio, no qual a biomassa é aquecida lentamente em temperatura de 200 °C a 300 °C. Com o propósito de melhorar as propriedades da biomassa não apenas para uso como combustível, mas também para outras aplicações como a produção de materiais sustentáveis e produtos químicos (BASU, 2013a, 2013b). A torrefação aumenta o teor de carbono na biomassa, reduz o teor de oxigênio e aumenta a hidrofobicidade da biomassa melhorando a estabilidade de armazenamento (BASU, 2013b; CHEN *et al.*, 2015). Além disso, resulta na quase completa degradação da hemicelulose e aumenta densidade energética da biomassa (BASU, 2013b).

A torrefação não apenas resulta na formação de produtos sólidos, mas também dá origem a produtos líquidos e gasosos. As principais reações que ocorrem durante a torrefação são desidratação e descarboxilação, produzindo produtos condensáveis e não condensáveis (gases). Os não condensáveis são compostos por CO, CO<sub>2</sub> e pequenas quantidades de CH<sub>4</sub>. O líquido é composto por água, lipídios como terpenos e ceras, e compostos orgânicos como álcoois, ácido acético, metanol, ácido fórmico e furanos (BASU, 2013b; KIEL; JANSSEN; JOSHI, 2015).

O grau da torrefação pode ser classificado de acordo com a temperatura de processamento em: leve 230 °C, moderado 260 °C e severo 290 °C. Em relação aos principais constituintes contidos em biomassas vegetais como hemicelulose, celulose e lignina, na torrefação leve há uma pequena perda de massa em relação a hemicelulose, na torrefação moderada a celulose é levemente afetada, mas há um impacto significativo na degradação da hemicelulose, na torrefação severa ocorre a degradação da celulose e hemicelulose. Em contraste, os procedimentos de torrefação quase não têm impacto sobre a lignina (CHEN; KUO, 2011).

A torrefação pode ser empregada como pré-tratamento da biomassa para prepará-la para tratamentos subsequentes, como a técnica de pirólise. Após a torrefação, a biomassa torna-se mais quebradiça, assim, o consumo de energia da moagem podem ser reduzidos (CHEN *et al.*, 2015). Estudos tem demonstrado efeitos significativos da torrefação nos produtos de pirólise. Chen *et al.* (2015), investigaram a pirólise de talo de algodão previamente torrefados em reator de leito fixo, e constataram que o aumento da temperatura de torrefação (220-280°C) resultou em redução no rendimento do bio-óleo, enquanto o rendimento do *biochar* aumentou consideravelmente, comparando com a biomassa apenas sujeita à pirólise. Esse comportamento também foi verificado para pirólise a 500 °C do torrefado de casca de arroz realizado em leito fluidizado (FLEIG *et al.*, 2021). Ainda no estudo de Chen *et al.* (2015), o pré-tratamento da torrefação teve efeito na qualidade do gás e do bio-óleo de pirólise. Houve um aumento de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> no gás, assim como aumento no poder calorífico. Para o bio-óleo, o pré-tratamento reduziu os ácidos e o teor de água, levando a um aumento perceptível no poder calorífico do bio-óleo.

Apesar do aumento no poder calorífico por unidade de massa, após o processo de torrefação em relação à biomassa original, seu poder calorífico em base de volume não necessariamente aumenta. Para superar a redução na densidade energética, o processo de torrefação pode ser seguido pela compactação da biomassa para formar pellets ou briquetes, esse processo é vantajoso para a viabilidade técnico-econômica associado à coleta descentralizada de recursos de biomassa. A implementação de unidades de torrefação tanto estacionárias quanto móveis, em escala reduzida, permite a prévia preparação da biomassa localmente disponível antes de enviá-la, em uma forma de energia mais densa, para central (KIEL; JANSSEN; JOSHI, 2015; RONSSE; NACHENIUS; PRINS, 2015).

#### 2.4.2 Pirólise

A pirólise é um processo de conversão térmica que ocorre na ausência de O<sub>2</sub>, é realizado na faixa de temperatura de 300 °C a 650 °C (BASU, 2013c; BOATENG, 2020a). Nesse contexto, os compostos voláteis presentes na biomassa são impedidos de entrar em combustão, ou serem gaseificados, sendo aproveitados em forma de fumaça liquefeita ou óleo de pirólise, também conhecido como bio-óleo. Além do bio-óleo, são produzidos produtos sólidos denominados de *biochar*, bem como produtos gasosos não-condensáveis. As frações geradas de cada produto dependem da composição da biomassa e das condições de processamento como taxa de aquecimento e temperatura (BOATENG, 2020a). Dessa forma, os processos de pirólise podem ser categorizados com base em diferentes aspectos conforme demonstrado na Tabela 2.6. Além disso, as distribuições de produtos resultantes das pirólises de madeira de velocidade lenta, intermediária e rápida também são apresentadas (BRIDGWATER, 2012).

A pirólise lenta também chamada de carbonização, é caracterizada por taxas de aquecimento mais lentas e tempos de residência mais longos, favorecendo a produção de *biochar* (RONSSE; NACHENIUS; PRINS, 2015). A pirólise intermediária apresenta, temperaturas mais elevadas que a pirólise lenta, mas é realizada com tempo de residência mais curtos, favorecendo a produção de bio-óleo. A pirólise rápida maximiza a produção de bio-óleo, é realizada a temperaturas ótimas entre 450 °C e 550 °C, com tamanho de partícula da biomassa de 2-3 mm, com alta taxa de aquecimento para obter rendimentos líquidos de 50-70 % em peso, é caracterizada pelas altas taxas de aquecimento (1000 °C min<sup>-1</sup>). A nomenclatura auxilia na diferenciação dos tipos de pirólise, cada um com características bastante distintas. No entanto, mesmo dentro de um determinado modo de pirólise, pode haver uma grande variação de variáveis operacionais e produtos resultantes (RAYMUNDO, 2022).

Tabela 2.6: Condições utilizadas nos diferentes processos de pirólise, e rendimento de produtos para pirólise de madeira.

Pirólise	Lenta	Intermediária	Rápida
Temperatura (°C)	> 400	500	450-550
Tempo de residência do vapor	Horas/Dias	10 a 30 s	1 s
Taxa de aquecimento (°C min <sup>-1</sup> )	<80	-	1000
Tamanho da partícula (mm)	5-50	-	2-3
Bio-óleo (%)	30	50	75
<i>Biochar</i> (%)	35	25	12
Gás (%)	35	25	13

FONTE: BOATENG,(2020b), BRIDGWATER (2012), RONSSE; NACHENIUS; PRINS (2015)

Um dos mecanismos propostos para decomposição pirolítica pode ser dividido em reações primárias e secundárias. Apesar da diferença na composição dos polímeros que constituem a biomassa (lignina, celulose e hemiceluloses), a pirólise destes pode ser descrita como a superposição de três vias principais: formação de carvão, despolimerização e fragmentação designadas por reações primárias e craqueamento e/ou repolimerização que são as reações secundárias (COLLARD; BLIN, 2014; RONSSE; NACHENIUS; PRINS, 2015).

As reações primárias são conhecidas por serem altamente endotérmicas, enquanto as reações secundárias são exotérmicas (RONSSE; NACHENIUS; PRINS, 2015). Inicialmente, durante o aquecimento da biomassa, diferentes ligações químicas dos polímeros são quebradas, resultando na liberação de compostos voláteis e em reações de rearranjo na

matriz do resíduo (COLLARD; BLIN, 2014). Os produtos de reação primária em fase de vapor não são estáveis e, com tempo de residência de vapor suficiente, eles passam por reações secundárias (COLLARD; BLIN, 2014). As reações secundárias resultam na produção de carvão adicional, denominado carvão secundário e gases não condensáveis em detrimento de voláteis na fase de vapor (RONSSE; NACHENIUS; PRINS, 2015). Em relação as reações primárias e os polímeros presentes na biomassa, a lignina que é composta por muitos anéis de benzeno, proporcionando o maior rendimento de carvão e sua despolimerização leva a vários fenóis. A despolimerização dos polissacarídeos é uma fonte de anidrossacarídeos e compostos furânicos. Já a fragmentação dos diferentes constituintes e as reações secundárias produzem CO, CO<sub>2</sub> e compostos de cadeia pequena (COLLARD; BLIN, 2014).

Na pirólise rápida, há maximização do bio-óleo devido as reações secundárias serem suprimidas por consequência das altas taxas de aquecimento da biomassa, e pela rápida remoção e resfriamento dos vapores condensáveis (voláteis primários), resultando em um baixo rendimento de carvão, pois apenas o carvão primário é formado (VENDERBOSCH; PRINS, 2010). Em contraste, na pirólise lenta, onde o tempo de residência do vapor é mais longo, ocorre o craqueamento secundário que gera carvão adicional e gases não condensáveis (RONSSE; NACHENIUS; PRINS, 2015). Em relação a temperatura, quanto mais elevada, menor é o rendimento de carvão, pois apesar da formação adicional de carvão secundário ocorre a devolatilização adicional do carvão primário (RONSSE; NACHENIUS; PRINS, 2015).

## 2.5 Produtos da pirólise

### 2.5.1 Bio-óleo

Os bio-óleos apresentam coloração marrom escuro, são fluidos e apresentam odor semelhante a fumaça. O bio-óleo apresenta composição elementar similar a biomassa original, contendo 35 % a 45 % em peso de oxigênio, possuem uma quantidade significativa de água, proveniente tanto da umidade original da biomassa quanto do produto das reações. É composto por uma mistura complexa de hidrocarbonetos oxigenados, partículas sólidas dispersas, e centenas de compostos orgânicos derivados principalmente das reações de despolimerização e fragmentação das moléculas de celulose, hemicelulose e lignina (BOATENG, 2020a; BRIDGWATER, 2012; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). Esses compostos incluem metanol, ácido acético, acetona (oriundos principalmente da hemicelulose), hidroxiacetaldeído, monossacarídeos anidros (principalmente da celulose), fenóis e alcatrões mais pesados (da decomposição da lignina) (RONSSE; NACHENIUS; PRINS, 2015).

Além disso, o bio-óleo pode apresentar-se em uma única fase (monofásico) ou pode ocorrer sua separação em uma fase aquosa e outra orgânica insolúvel em água (RONSSE; NACHENIUS; PRINS, 2015). A fração aquosa contém elevada quantidade de água e ácidos orgânicos (CEN *et al.*, 2019). Na literatura tem sido sugerido o uso da fase aquosa para pré-tratamento na lavagem da biomassa, para melhorar a qualidade da biomassa e consequentemente a qualidade dos produtos da pirólise da biomassa (CHEN *et al.*, 2017).

Estudos têm investigado formas de aprimorar a composição do bio-óleo devido ao seu elevado teor de oxigênio, visando a utilização como biocombustível, e sua purificação para produção de produtos químicos (BRIDGWATER, 2012; RONSSE; NACHENIUS; PRINS, 2015). Nesse contexto, diferentes técnicas foram investigadas como a utilização do processo de craqueamento térmico dos vapores de pirólise, a co-alimentação de compostos de cálcio juntamente com a biomassa e utilização de técnicas de separação de diferentes frações do bio-óleo (RAYMUNDO *et al.*, 2019, 2020, 2022). Outras pesquisas, demonstraram o potencial biocida dos bio-óleos de pirólise em relação a insetos, fungos e bactérias, no entanto, são necessários mais estudos para investigar a ação dos bio-óleos, visto que eles são compostos por misturas complexas (MATTOS *et al.*, 2019; OKUTUCU *et al.*, 2011; SHINY *et al.*, 2014).

#### 2.5.1.1 Aplicações do Bio-óleo como agente antibacteriano

As pesquisas relacionadas ao potencial antibacteriano dos bio-óleos não apenas abordam a destinação dos resíduos para a produção de produtos de valor agregado, mas também respondem à crescente preocupação com a resistência dos microrganismos em diferentes ambientes. Nesse contexto, o bio-óleo, devido à sua complexa composição, pode oferecer uma solução ao dificultar o desenvolvimento de resistência desses microrganismos (MATTOS *et al.*, 2019; SURESH *et al.*, 2020).

Diversos estudos têm sido conduzidos para avaliar a atividade dos bio-óleos contra diferentes bactérias. Machado *et al.* (2022) examinaram a atividade dos bio-óleos produzidos a partir de resíduos da indústria vitivinícola, como bagaço e engaço de uva. Eles observaram que o bio-óleo demonstrou inibição moderada contra *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Salmonella typhi*, e uma forte inibição para *Staphylococcus aureus*.

Patra *et al.* (2015) investigaram o bio-óleo de serragem de pinheiro obtido através de pirólise rápida a 500 °C, encontrando atividade antimicrobiana contra bactérias de origem alimentar (*Bacillus cereus* and *Listeria monocytogenes*), com concentração mínima inibitória de 500 µg/mL. Os autores concluíram que a ação antibacteriana foi causada pela ruptura da membrana bacteriana. A determinação da atividade antibacteriana é comumente realizada por meio de testes *in vitro* para determinar a Concentração Mínima Inibitória (CMI) em um período de tempo específico (EUROPEAN SOCIETY OF CLINICAL MICROBIOLOGY; DISEASES, 2000).

Bedmutha *et al.* (2011) encontraram atividade antibacteriana do bio-óleo derivado de borra de café contra bactérias que causam doenças em plantas, especificamente *Streptomyces scabies* e *Clavibacter michiganensis subsp. michiganensis*. Segundo os autores, os bio-óleos produzidos a 500 °C e 550 °C foram os mais eficazes contra ambas as bactérias fitopatogênicas, indicando um potencial uso na agricultura para controle de doenças.

Beker *et al.* (2015) exploraram a atividade de bio-óleos contra bactérias degradadoras de diesel com inibições em concentrações iguais a 1 %v.v<sup>-1</sup>, ressaltando a versatilidade dos bio-óleos em diferentes contextos industriais, incluindo a preservação de combustíveis.



Ucella-Filho *et al.* (2024) descobriram que a fração aquosa do bio-óleo de resíduos de madeira apresenta atividade antibacteriana contra bactérias causadora de mastite bovina, com concentração mínima inibitória (CMI) de 2,5 %, encontrando na composição principalmente ácido acético, furural e compostos fenólicos. Segundo Mattos *et al.* (2019) as propriedades antimicrobianas dos bio-óleos estão associadas ao conteúdo de compostos carbonílicos, derivados fenólicos e ácidos orgânicos.

Essa ampla gama de aplicações demonstra o potencial diversificado dos bio-óleos como agentes antimicrobianos. No entanto, até o momento, não foram encontrados estudos avaliando o potencial antimicrobiano de bio-óleos gerados a partir de resíduos de batata-doce, o que abre uma lacuna de pesquisa significativa.

### 2.5.2 Biochar

O *Biochar* tem alta resistência à degradação biológica. Uma das suas principais vantagens é que ele oferece uma alternativa à queima completa de resíduos agrícolas ou florestais, pois os resíduos quando queimados liberam dióxido de carbono e metano na atmosfera, e o *biochar* retém parte desse carbono em forma sólida estável no solo por centenas de anos (BASU, 2013c). O sequestro de carbono no solo é benéfico para a mitigação das mudanças climáticas.

O *biochar* além da aplicação como combustível sólido, pode contribuir para melhorar a fertilidade dos solos (AKHIL *et al.*, 2021; BOATENG, 2020b). Yadav *et al.* (2018) avaliaram o efeito do biocarvão derivado do resíduo destilado de *Cymbopogon winterianus* em duas diferentes temperaturas de pirólise (450 °C e 850 °C por 1 h) nas propriedades químicas e biológicas do solo franco-arenoso, bem como seu subsequente impacto no crescimento das plantas. Os resultados indicaram que o *biochar* produzido em temperaturas mais baixas (450 °C) foi mais eficaz para melhoria da biomassa vegetal e das características do solo, incluindo o aumento no teor de carbono do solo, da capacidade de troca catiônica e a disponibilidade de  $\text{NH}_4^+$  e fósforo. Adicionalmente, o *biochar* pode ser utilizado na remoção de contaminantes de águas residuais através da técnica de adsorção (AKHIL *et al.*, 2021; MOJIRI; ZHOU, 2023).

#### 2.5.2.1 Aplicações do Biochar na adsorção

O processo de adsorção é uma operação de transferência de massa que envolve o acúmulo de uma substância, líquida ou gasosa, chamada adsorbato, na superfície de um sólido, denominado adsorvente (NASCIMENTO, 2014; NOBLE; TERRY, 2004). A ligação entre a superfície do adsorvente e o adsorbato pode ocorrer por interações eletrostáticas, interações de van der Waals e transferências de elétrons, sendo estas últimas as interações mais fortes (NOBLE; TERRY, 2004).

O *biochar* é uma solução para mitigar a geração de resíduos sólidos, através da produção de adsorventes alternativos (MOJIRI; ZHOU, 2023). Diversos trabalhos têm mostrado seu potencial para remover diferentes poluentes encontrados em águas e efluentes industriais, incluindo corantes, metais pesados, compostos orgânicos e inorgânicos, além de contaminantes emergentes (AKHIL *et al.*, 2021; DIAO *et al.*, 2024;

KEERTHANAN *et al.*, 2020; SURESH; RAJENDRAN; PONCE, 2024). Os contaminantes emergentes são produtos químicos sintéticos ou naturais que foram recentemente identificados. Os riscos associados a esses produtos ainda não estão totalmente estabelecidos; esses contaminantes incluem produtos farmacêuticos, de higiene pessoal, pesticidas, antibióticos e nanomateriais (SINGH *et al.*, 2024).

A capacidade de adsorção do biochar é dependente de diferentes fatores como porosidade, área superficial e grupos funcionais presentes na superfície (AKHIL *et al.*, 2021). O biochar bruto pode ser pouco eficiente para adsorção, mas pode ser melhorado por meio de métodos de ativação química e física, aprimorando suas características (OKUTUCU *et al.*, 2011). A ativação química envolve tratar o biochar com um ácido forte ou base em elevadas temperaturas, enquanto na ativação física são utilizados agentes oxidantes, como CO<sub>2</sub> ou vapor de água, em temperaturas  $\geq 700$  °C (KEERTHANAN *et al.*, 2020; RONSSE; NACHENIUS; PRINS, 2015). Os processos de ativação química embora produzam mais microporos em comparação com os métodos físicos, apresentam desvantagens como impacto ambiental e custos mais elevados (AKHIL *et al.*, 2021).

Entre os principais agente oxidantes no processo de ativação física, o vapor favorece a ativação devido ao menor tamanho da molécula de água em comparação ao CO<sub>2</sub>, facilitando a difusão na rede porosa (SAJJADI; CHEN; EGIEBOR, 2019). Durante a ativação com vapor de água, as moléculas penetram nos poros do biochar, sendo adsorvidas nos sítios ativos do carbono para formar complexos de superfície com oxigênio. Estes complexos podem se decompor em monóxido de carbono e dióxido de carbono. O hidrogênio gerado pode reagir com os sítios ativos do carbono, inativando-os (AKHIL *et al.*, 2021; SAJJADI; CHEN; EGIEBOR, 2019). Quando a ativação é realizada com CO<sub>2</sub> o mecanismo de formação de poros começa com a reação de Boudouard, onde o dióxido de carbono sofre quimissorção dissociativa, formando complexos superficiais de oxigênio e monóxido de carbono. O monóxido de carbono é posteriormente dessorvido, desenvolvendo a estrutura dos poros. No entanto, o monóxido de carbono também pode ser adsorvido nos sítios ativos, o que pode retardar a liberação dos gases (SAJJADI; CHEN; EGIEBOR, 2019). Enquanto a ativação com dióxido de carbono desenvolve e amplia os microporos, o vapor desenvolve microporos e mesoporos, produzindo uma maior variedade de tamanhos de poros (DALAI; AZARGOHAR, 2007).

Além desses métodos, outras técnicas vêm sendo investigada como o uso de ultrassom isolado ou combinado com o uso de produtos químicos. Peter, Chabot e Loranger (2021) estudaram o pré-tratamento de aparas de madeira com ultrassom, seguido por pirólise e tratamento do biochar resultantes com NaOH. Os resultados indicaram que o biochar gerado a partir de biomassa pré-tratada com ultrassom, combinado com ativação alcalina, aumentaram a eficiência na remoção de metais pesados, como Cu (II). O pré-tratamento ultrassônico facilitou a acessibilidade a superfície heterogênea com ampla abertura de poros, enquanto o tratamento alcalino melhorou a disponibilidade de sítios de adsorção superficial (PETER; CHABOT; LORANGER, 2021). Wang *et al.* (2021) investigaram o tratamento com ultrassom diretamente no biochar, variando o tempo de processo (30-1440 min), frequência (45-100 kHz) e potência (300-700 W). Eles determinaram que as melhores condições foram 480 min de ultrassom, frequência de 45 kHz e potência de 700 W. Os resultados mostraram que a ativação ultrassônica melhorou significativamente a

eficiência de adsorção de  $\text{NH}_4^+$  pelo biochar em aproximadamente cinco vezes. A ativação ultrassônica reduziu as cinzas do biochar e induziu a formação de poros, aumentando a área superficial específica por meio de corrosão por cavitação e mecanismos de fluxo microacústico.

### 2.5.2.2 Cinética de adsorção

A Cinética de adsorção descreve a velocidade com que o adsorbato é removido da fase fluida ao longo do tempo. A cinética de adsorção engloba processos como a transferência de massa externa, a difusão nos poros (onde as moléculas do fluido se movem para o interior dos poros) e a difusão na superfície (onde as moléculas adsorvidas se deslocam ao longo da superfície do poro) (NASCIMENTO, 2014).

Para investigar os mecanismos de transferência de massa e avaliar o desempenho de novos adsorventes, diferentes modelos cinéticos de adsorção são avaliados. Neste estudo, foram investigados os modelos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), pseudo-segunda ordem (BLANCHARD; MAUNAYE; MARTIN, 1984) e Elovich (ROGINSKY; ZELDOVICH, 1934).

O modelo de pseudo-primeira ordem (PPO), proposto por Lagergren (1898), descreve a taxa de adsorção conforme a Equação 2.1. Integrando a Equação 2.1 aplicando as condições de contorno:  $qt = 0, t = 0$ ; quando  $qt = qt, t = t$  obtém-se a Equação 2.2.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.1)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.2)$$

$t$  (min) representa o tempo de agitação,  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de adsorbato adsorvida no adsorbente no tempo  $t$ ,  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio e  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de taxa de adsorção. Segundo Wang e Guo (2020), o modelo PFO representa bem altas concentrações iniciais de adsorbato no estágio inicial de adsorção e quando o adsorbente apresenta poucos sítios ativos.

O modelo pseudo-segunda ordem (PSO) é descrito pela Equação 2.3.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (2.3)$$

Neste caso, a constante de taxa de adsorção é representada por  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ). De acordo com Wang e Guo (2020), o modelo PSO representa as condições de baixas concentrações iniciais de adsorbato, no estágio final de adsorção e quando o adsorbente possui muitos sítios ativos.

O modelo de Elovich foi proposto originalmente para modelar o ciclo de adsorção de monóxido de carbono em dióxido de manganês (ROGINSKY; ZELDOVICH, 1934), no entanto, tem sido utilizado para descrever quimissorção em superfícies adsorventes altamente heterogêneas (MOLINA-CALDERÓN *et al.*, 2022). A Equação 2.4 descreve o modelo de Elovich.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t + 1) \quad (2.4)$$

Na equação de Elovich,  $\alpha$  é a constante da taxa de adsorção inicial ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $\beta$  é a constante da taxa de dessorção ( $\text{g mg}^{-1}$ ).

### 2.5.2.3 Isoterma de adsorção

O equilíbrio de adsorção é uma informação importante no processo de adsorção, pois permite determinar a quantidade de adsorbato que pode ser adsorvida por um adsorvente (DO, 1998). Para isso, variam-se as concentrações do adsorbato enquanto o volume, a massa do adsorvente e a temperatura são mantidos constantes. Após atingir o equilíbrio, constrói-se a isotérmica de adsorção, que relaciona a concentração final do adsorbato na solução em equilíbrio ( $C_e$ ) com a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ) (NASCIMENTO, 2014).

A Figura 2.6 ilustra diferentes tipos de isotermas de adsorção: linear, favorável, irreversível, extremamente favorável e desfavorável. Na isoterma linear, a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do adsorbato. Na isoterma favorável e extremamente favorável, a quantidade adsorvida é relativamente alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorbato. Na isoterma irreversível, a quantidade adsorvida é independente da concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida. Já na isoterma desfavorável, a quantidade adsorvida é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993; NASCIMENTO, 2014).

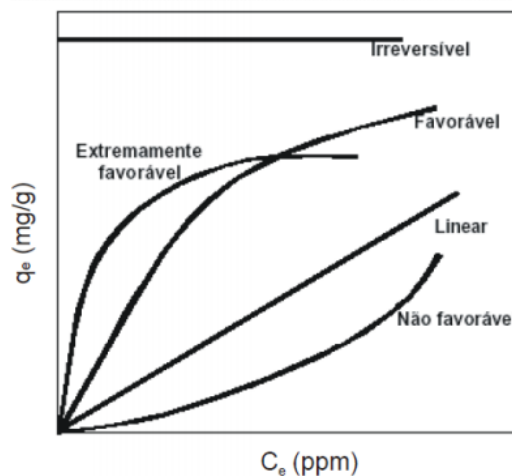


Figura 2.6: Isotermas de adsorção. FONTE: MCCABE; SMITH; HARRIOT (1993)

Diferentes modelos de isotermas de adsorção foram propostos. Neste trabalho serão avaliados os modelos de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e SIPS (SIPS, 1948).

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada sobre uma superfície ideal. As premissas deste modelo são: (1) a energia de adsorção é constante ao longo do tempo, caracterizando uma superfície homogênea; (2) as moléculas são adsorvidas em sítios definidos; e (3) cada sítio pode adsorver apenas uma molécula. A Equação 2.5 descreve esse modelo, onde  $q_e$  é a capacidade de adsorção em equilíbrio (mg

$g^{-1}$ ),  $C_e$  ( $mg L^{-1}$ ) é a concentração do adsorbato em equilíbrio,  $q_m$  ( $mg g^{-1}$ ) é a capacidade máxima de adsorção e  $K_L$  ( $L mg^{-1}$ ) é a constante de equilíbrio (DO, 1998; LANGMUIR, 1918).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.5)$$

O modelo de Freundlich refere-se a uma superfície heterogênea e ao contrário da isoterma de Langmuir, não indica um limite de adsorção (FREUNDLICH, 1906; TRAN *et al.*, 2017). A Equação 2.6 descreve o modelo de Freundlich. Para Freundlich,  $K_f$  ( $mg/g$ )/( $mg/L$ ) $^{1/n}$  é a constante de equilíbrio, e  $n_f$  é a intensidade da adsorção. Valores maiores que 1 para o parâmetro  $n_f$  indicam adsorção favorável (ABUZALAT; WONG; ELSAYED, 2022).

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n_f}} \quad (2.6)$$

O modelo de Sips foi proposto em 1948, é um modelo híbrido também chamado de Langmuir-Freundlich. Este modelo, pode prever adsorção em superfícies homogêneas e heterogêneas. A Equação 2.7 descreve o modelo de Sips.

$$q_e = \frac{q_{ms} K_s C_e^y}{1 + K_s C_e^y} \quad (2.7)$$

Onde  $q_{ms}$  é a capacidade máxima de adsorção ( $mg g^{-1}$ );  $K_s$  é a constante de equilíbrio de Sips ( $L mg^{-1}$ ) e  $y$  é a constante exponencial, que varia de zero a um (MICHELON *et al.*, 2022). Para o parâmetro  $y$  valores diferentes de 1 indicam que as superfícies são heterogêneas (LACIN; AROGUZ, 2020).

### 2.5.3 Gás

A produção de gases de pirólise é favorecida a medida que a temperatura de processamento aumenta devido as reações de desvolatilização (APAYDIN-VAROL; PÜTÜN; PÜTÜN, 2007). Os gases são compostos por hidrogênio ( $H_2$ ), metano ( $CH_4$ ), monóxido de carbono ( $CO$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e hidrocarbonetos C2-C5 (BASU, 2013c; OKUTUCU *et al.*, 2011). Os gases podem ser utilizados para fornecer energia para o próprio sistema de pirólise (GURAN, 2018).

## 2.6 Referências

ABONG', G. O.; MUZHINGI, T.; OKOTH, M. W.; NG'ANG'A, F.; EMELDA OCHIENG, P.; MBOGO, D. M.; MALAVI, D.; AKHWALE, M.; GHIMIRE, S. Processing methods affect phytochemical contents in products prepared from orange-fleshed sweetpotato leaves and roots. **Food Science & Nutrition**, v. 9, n. 2, p. 1070–1078, 25 fev. 2021. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/fsn3.2081>>.

ABUZALAT, O.; WONG, D.; ELSAYED, M. A. Nano-Porous Composites of Activated Carbon–Metal Organic Frameworks (Fe-BDC@AC) for Rapid Removal of Cr (VI): Synthesis, Adsorption, Mechanism, and Kinetics Studies. **Journal of Inorganic and Organometallic**

**Polymers and Materials**, v. 32, n. 5, p. 1924–1934, 4 maio 2022. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s10904-022-02237-9>>.

ADEYOSOYE, O.; ADESOKAN, I. Estimation of proximate composition and biogas production from in vitro gas fermentation of sweet potato (*Ipomea batatas*) and wild cocoyam (*Colocasia esculenta*). **African Journal of Environmental Science and Technology**, v. 4, n. June, p. 388–391, 2010. Disponível em: <<http://www.ajol.info/index.php/ajest/article/view/56376>>.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. e B. **RenovaBio**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/renovabio>>. Acesso em: 11 jul. 2023.

AKHIL, D.; LAKSHMI, D.; KARTIK, A.; VO, D.-V. N.; ARUN, J.; GOPINATH, K. P. Production, characterization, activation and environmental applications of engineered biochar: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 3, p. 2261–2297, 16 jun. 2021. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s10311-020-01167-7>>.

AKOETEY, W.; BRITAIN, M. M.; MORAWICKI, R. O. Potential use of byproducts from cultivation and processing of sweet potatoes. **Ciência Rural**, v. 47, n. 5, 2017. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-84782017000500751&lng=en&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-84782017000500751&lng=en&tlng=en)>.

ALAM, M. K. A comprehensive review of sweet potato (*Ipomoea batatas* [L.] Lam): Revisiting the associated health benefits. **Trends in Food Science & Technology**, v. 115, n. June, p. 512–529, set. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.07.001>>.

ALCARDE, A. R. C. **Cachaça: Ciência, tecnologia e arte**. [s.l.] Editora Blucher, 2017.

ANASTOPOULOS, I.; KATSOUROMALLI, A.; PASHALIDIS, I. Oxidized biochar obtained from pine needles as a novel adsorbent to remove caffeine from aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 304, p. 112661, abr. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732220302166>>.

ANDRAOUS, J. I.; CLAUS, M. J.; LINDEMANN, D. J.; BERGLUND, K. A. Effect of liquefaction enzymes on metanol concentration of distilled fruit spirits. **American Journal of Enology and Viticulture**, p. 199–201, 2004.

ANP. Regulamento Técnico N<sup>o</sup>2. 2015.

ANP. **Painel Dinâmico Produtores de Etanol**. Disponível em: <<https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiZWU1MTc0ZjYtMjVhYi00YTEwLWJhODMtODQ0MDdhNmJiMwYwliwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTl0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTEyNGFmY2FkYzcxMjY9&pageName=ReportSection8aa0cee5b2b8a941e5e0%22>>. Acesso em: 4 ago. 2023.

APAYDIN-VAROL, E.; PÜTÜN, E.; PÜTÜN, A. E. Slow pyrolysis of pistachio shell. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1892–1899, ago. 2007. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236106004893>>.

ARAI, K.; SMITH, R. L.; AIDA, T. M. Decentralized chemical processes with supercritical fluid

technology for sustainable society. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, n. 3, p. 628–636, jan. 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844608003793>>.

ASUQUO, E. D.; MARTIN, A. D. Sorption of cadmium (II) ion from aqueous solution onto sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) peel adsorbent: Characterisation, kinetic and isotherm studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4207–4228, dez. 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343716303463>>.

AZMI, A. S.; MALEK, M. I. A.; PUAD, N. I. M. A review on acid and enzymatic hydrolyses of sago starch. **International Food Research Journal**, v. 24, n. December, p. 265–273, 2017.

BASU, P. Introduction. *In*: **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction**. [s.l.] Elsevier, 2013a. p. 1–27.

BASU, P. Torrefaction. *In*: **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction**. [s.l.] Elsevier, 2013b. p. 87–145.

BASU, P. Pyrolysis. *In*: **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction**. [s.l.] Elsevier, 2013c. p. 147–176.

BEDMUTHA, R.; BOOKER, C. J.; FERRANTE, L.; BRIENS, C.; BERRUTI, F.; YEUNG, K. K.-C.; SCOTT, I.; CONN, K. Insecticidal and bactericidal characteristics of the bio-oil from the fast pyrolysis of coffee grounds. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, n. 2, p. 224–231, mar. 2011. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237011000039>>.

BEKER, S. A.; MACHADO, M. E.; MACIEL, G. P. S.; SILVA, R.; CATALUÑA, R.; CARAMÃO, E. B.; BENTO, F. M. Antimicrobial Potential of Bio-Oil for Use in Diesel Oil B10. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2015. Disponível em: <[https://jbc.sbc.org.br/audiencia\\_pdf.asp?aid2=4424&nomeArquivo=v27n1a12.pdf](https://jbc.sbc.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=4424&nomeArquivo=v27n1a12.pdf)>.

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, dez. 2016. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-66322016000401091&lng=en&tling=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322016000401091&lng=en&tling=en)>.

BELTRAME, K. K.; CAZETTA, A. L.; DE SOUZA, P. S. C.; SPESSATO, L.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V. C. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, p. 64–71, jan. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0147651317305316>>.

BERTRAND, E.; DUSSAP, C.-G. First Generation Bioethanol: Fundamentals—Definition, History, Global Production, Evolution. *In*: **Liquid Biofuels: Bioethanol**. [s.l.: s.n.]p. 1–12.

BHATTACHARYA, S.; BISWAS, P. K.; TOLBERT, M. E. M. Comparison of the effectiveness of various pretreatment methods on the enzymatic hydrolysis of sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) biomass. **Biological Wastes**, v. 19, n. 3, p. 215–226, jan. 1987. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0269748387900541>>.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, v. 18, n. 12, p. 1501–1507, jan. 1984. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0043135484901246>>.

BOATENG, A. A. Introduction. In: **Pyrolysis of Biomass for Fuels and Chemicals**. [s.l.] Elsevier, 2020a. p. 1–21.

BOATENG, A. A. Pyrolysis solid coproducts and usage. In: **Pyrolysis of Biomass for Fuels and Chemicals**. [s.l.] Elsevier, 2020b. p. 239–257.

BRASIL. **Consolidação das Normas de Bebidas, Fermentado Acético, Vinho e Derivados da Uva e do Vinho- ANEXO À NORMA INTERNA DIPOV Nº 01/2019, Cartilhão de Bebidas**. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-de-produtos-origem-vegetal/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/AnexoNormalInternaDIPOV2Edicao.pdf>>. Acesso em: 25 jul. 2023.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, mar. 2012. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953411000638>>.

BUGLASS, A. J. **Handbook of Alcoholic Beverages :Technical, Analytical and Nutritional Aspects**. [s.l.] Wiley, 2011.

CANAL RURAL. **Usina no Rio Grande do Sul produzirá etanol a partir de batata-doce**. Disponível em: <<https://www.canalrural.com.br/noticias/usina-etanol-batata-doce/>>. Acesso em: 4 ago. 2023.

CASTRO, L. A. S. de; BECKER, A. Batata-doce BRS Amélia. n. 53, 2011.

CEN, K.; ZHANG, J.; MA, Z.; CHEN, D.; ZHOU, J.; MA, H. Investigation of the relevance between biomass pyrolysis polygeneration and washing pretreatment under different severities: Water, dilute acid solution and aqueous phase bio-oil. **Bioresource Technology**, v. 278, n. January, p. 26–33, 2019.

CHEN, D.; CEN, K.; JING, X.; GAO, J.; LI, C.; MA, Z. An approach for upgrading biomass and pyrolysis product quality using a combination of aqueous phase bio-oil washing and torrefaction pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 233, p. 150–158, jun. 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852417302493>>.

CHEN, D.; ZHENG, Z.; FU, K.; ZENG, Z.; WANG, J.; LU, M. Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products. **Fuel**, v. 159, p. 27–32, nov. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.078>>.

CHEN, W.-H.; KUO, P.-C. Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. **Energy**, v. 36, n. 2, p. 803–811, fev. 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.036>>.



CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 7, p. 1412–1421, jul. 2010. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890410000373>>.

CHOOKLIN, S.; NINUP-PATHAM, P.; CHOOJIT, S. Potential Utilization of Low Quality Sweet Potato for Bioethanol Production by *Saccharomyces cerevisiae* TISTR5339. **Walailak Journal of Science and Technology (WJST)**, v. 17, n. 9, p. 933–946, 1 set. 2020. Disponível em: <<http://wjst.wu.ac.th/index.php/wjst/article/view/5685>>.

CINELLI, B. A.; CASTILHO, L. R.; FREIRE, D. M. G.; CASTRO, A. M. Review article A brief review on the emerging technology of ethanol production by cold hydrolysis of raw starch. **Fuel**, v. 150, p. 721–729, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.063>>.

CIP. International Potato Center. Institutional Brochure. Lima. 2019. Disponível em: <<https://hdl.handle.net/10568/99442>>.

CNN. **Shochu, a bebida alcoólica mais consumida no Japão, ganha adeptos no Brasil**. Disponível em: <<https://www.cnnbrasil.com.br/viagemgastronomia/gastronomia/shochu-a-bebida-alcoolica-mais-consumida-no-japao-ganha-adeptos-no-brasil/>>. Acesso em: 20 jul. 2023.

COLLARD, F.-X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594–608, out. 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S136403211400450X>>.

CORREA-NAVARRO, Y. M.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO, L.; RODRÍGUEZ-ESTUPIÑAN, P. Caffeine Adsorption by Fique Bagasse Biochar Produced at Various Pyrolysis Temperatures. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 35, n. 2, p. 538–546, 28 abr. 2019. Disponível em: <<http://www.orientjchem.org/vol35no2/caffeine-adsorption-by-fique-bagasse-biochar-produced-at-various-pyrolysis-temperatures/>>.

DALAI, A. K.; AZARGOHAR, and R. Production of Activated Carbon from Biochar Using Chemical and Physical Activation: Mechanism and Modeling. **Am Chem Soc**, 2007.

DESIKAN, B.; KRISHNA, P.; SANKAR RAO, C. Simultaneous separation of ternary mixture using modified dual compression middle vessel batch distillation column: Control and dynamic optimization. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 131, p. 104206, fev. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104206>>.

DEWAN, A.; LI, Z.; HAN, B.; KARIM, M. N. Saccharification and fermentation of waste sweet potato for bioethanol production. **Journal of Food Process Engineering**, v. 36, n. 6, p. 739–747, 2013.

DIAO, Z.; ZHANG, L.; LI, Q.; GAO, X.; GAO, X.; SELIEM, M. K.; DHAOUDI, F.; SELLAOUI, L.; DENG, S.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; BADAWI, M.; LI, Z. Adsorption of food dyes from aqueous solution on a sweet potato residue-derived carbonaceous adsorbent: Analytical interpretation of adsorption mechanisms via adsorbent characterization and statistical physics modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 482, p. 148982, fev. 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.148982>>.

em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894724004674>>.

DO, D. D. Adsorption analysis: equilibria and kinetics. 1998.

DUVERNAY, W. H.; CHINN, M. S.; YENCHO, G. C. Hydrolysis and fermentation of sweetpotatoes for production of fermentable sugars and ethanol. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 1, p. 527–537, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.028>>.

DZIEDZIC, S. Z.; KEARSLEY, M. W. The technology of starch production. *In*: **Handbook of Starch Hydrolysis Products and their Derivatives**. [s.l: s.n.]

ELKATRY, H. O.; EL-BELTAGI, H. S.; RAMADAN, K. M. A.; AHMED, A. R.; MOHAMED, H. I.; AL-OTAIBI, H. H.; MAHMOUD, M. A. A. The Chemical, Rheological, and Sensorial Characteristics of Arabic Bread Prepared from Wheat-Orange Sweet Potatoes Flour or Peel. **Foods**, v. 12, n. 8, p. 1658, 15 abr. 2023. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2304-8158/12/8/1658>>.

EPE. O Compromisso do Brasil no Combate às Mudanças Climáticas : Produção e Uso de Energia. **Epe**, p. 97, 2016.

EUROPEAN SOCIETY OF CLINICAL MICROBIOLOGY; DISEASES, I. Terminology relating to methods for the determination of susceptibility of bacteria to antimicrobial agents. **Clinical Microbiology and Infection**, v. 6, p. 503–508, 2000.

FAO. Global Initiative on Food Loss and Waste Reduction. 2015. Disponível em: <<https://www.fao.org/3/i4068e/i4068e.pdf>>. Acesso em: 29 ago. 2023.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations - Statistics Division . 2022. Disponível em: <[http://www.fao.org/faostat/en/#rankings/countries\\_by\\_commodity](http://www.fao.org/faostat/en/#rankings/countries_by_commodity)>.

FARIA, J. B. Dispositivo para eliminação de cobre contaminante das aguardentes. BR n. PI 8206688. 1989.

FIGUEIREDO, J. A.; ANDRADE JÚNIOR, V. C. de; PEREIRA, R. C.; RIBEIRO, K. G.; VIANA, D. J. S.; NEIVA, I. P. Avaliação de silagens de ramas de batata-doce. **Horticultura Brasileira**, v. 30, n. 4, p. 708–712, 2012.

FILHO, W. G. V. **Bebidas Alcoólicas - Ciência e Tecnologia**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2016.

FLEIG, O. P.; RAYMUNDO, L. M.; TRIERWEILER, L. F.; TRIERWEILER, J. O. Study of rice husk continuous torrefaction as a pretreatment for fast pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 154, n. December 2020, p. 104994, mar. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237020308093>>.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das Operações Unitárias**. [s.l: s.n.]

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**,

v. 57, p. 385–470, 1906.

GURAN, S. **Sustainable waste-to-energy technologies: Gasification and pyrolysis**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018. 141–158 p.

HASEBE, S.; KUROOKA, T.; HASHIMOTO, I. Comparison of the Separation Performances of a Multi-Effect Batch Distillation System and a Continuous Distillation System. **IFAC Proceedings Volumes**, v. 28, n. 9, p. 249–254, jun. 1995. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1474-6670\(17\)47045-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1474-6670(17)47045-5)>.

HASHIMOTO, K.; KAWAKAMI, Y.; HASHIMOTO, R.; KITAOKA, Y.; ONJI, Y.; ODA, H.; WATANABE, M.; TAKAHASHI, H.; YOKOYAMA, K. Distribution of *Aspergillus section Nigri* at shochu fermenting places in Japan. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 72, n. 1, p. 61–68, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10962247.2021.1880497>>.

HENRIQUES, A. B. **Botânica**. [s.l.: s.n.]

HUA, X.; YANG, R. Enzymes in Starch Processing. *In*: CHANDRASEKARAN, M. **Enzymes in Food and Beverage Processing**. [s.l.: s.n.]p. 1–518.

HUAMÁN, Z. **Botánica sistemática y morfología de la planta de batata o camote**. [s.l.: s.n.]

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística . Produção Agrícola Municipal 2022**. Rio de Janeiro: IBGE. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/14/10233>>. Acesso em: 11 jul. 2023.

ISHIDA, H.; SUZUNO, H.; SUGIYAMA, N.; INNAMI, S.; TADOKORO, T.; MAEKAWA, A. Nutritive evaluation on chemical components of leaves, stalks and stems of sweet potatoes (*Ipomoea batatas* poir). **Food Chemistry**, v. 68, n. 3, p. 359–367, 2000.

JAGATEE, S.; PRIYADARSHINI, S.; PRADHAN, C.; SAHOO, S. L.; MOHANTY, R. C.; RAM, S. S.; SUDARSHAN, M.; TEKA, T. A.; ROUT, J. R. Optimization of saccharification prospective from starch of sweet potato roots through acid-enzyme hydrolysis: structural, chemical and elemental profiling. **Acta Biologica Szegediensis**, v. 64, n. 2, p. 139–150, 10 abr. 2021. Disponível em: <<http://abs.bibl.u-szeged.hu/index.php/abs/article/view/3154>>.

KEERTHANAN, S.; BHATNAGAR, A.; MAHATANTILA, K.; JAYASINGHE, C.; OK, Y. S.; VITHANAGE, M. Engineered tea-waste biochar for the removal of caffeine, a model compound in pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), from aqueous media. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, p. 100847, ago. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352186419309629>>.

KIEL, J. H. A.; JANSSEN, A. H. .; JOSHI, Y. THERMOCHEMICAL CONVERSION: TORREFACTION. *In*: OMMEN, W. DE J. AND J. R. VAN. **Biomass as a Sustainable Energy Source for the Future: Fundamentals of Conversion Processes**. [s.l.: s.n.]p. 388–402.

KIM, M.-S.; LEE, Y.-S.; KIM, J. S.; SHIN, W.-C.; SOHN, H.-Y. Anti-microbial and anti-thrombosis activities of lees of sweet potato soju. **Korean Journal of Microbiology and**

**Biotechnology**, v. 42, n. 3, p. 258 – 266, 2014. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84908219254&doi=10.4014%2Fkjmb.1405.05005&partnerID=40&md5=2d662e27641cc884c3fc89d4e0e0854e>>.

KIM, T. Soju. *In: Distilled Spirits*. [s.l.] Elsevier, 2023. p. 131–144.

KRAJANG, M.; MALAIRUANG, K.; SUKNA, J.; RATTANAPRADIT, K. Single - step ethanol production from raw cassava starch using a combination of raw starch hydrolysis and fermentation , scale - up from 5 - L laboratory and 200 - L pilot plant to 3000 - L industrial fermenters. **Biotechnology for Biofuels**, p. 1–15, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s13068-021-01903-3>>.

KUDAKASSERIL KURIAN, J.; RAVEENDRAN NAIR, G.; HUSSAIN, A.; VIJAYA RAGHAVAN, G. S. Feedstocks, logistics and pre-treatment processes for sustainable lignocellulosic biorefineries: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, p. 205–219, set. 2013. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032113002712>>.

KUNO, M. Fermentation. *In: Introductory Science of Alcoholic Beverages*. Boca Raton: CRC Press, 2022. p. 1–44.

LACIN, D.; AROGUZ, A. Z. Kinetic studies on adsorption behavior of methyl orange using modified halloysite, as an eco-friendly adsorbent. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 12, p. 2091, 27 dez. 2020. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s42452-020-03799-4>>.

LAGERGREN. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. v. 24, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361–1403, 1918.

LAREO, C.; FERRARI, M. D. Sweet Potato as a Bioenergy Crop for Fuel Ethanol Production: Perspectives and Challenges. *In: Bioethanol Production from Food Crops*. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 115–147.

LAREO, C.; FERRARI, M. D.; GUIGOU, M.; FAJARDO, L.; LARNAUDIE, V.; RAMÍREZ, M. B.; MARTÍNEZ-GARREIRO, J. Evaluation of sweet potato for fuel bioethanol production: hydrolysis and fermentation. **SpringerPlus**, v. 2, n. 1, p. 493, 30 dez. 2013. Disponível em: <<https://springerplus.springeropen.com/articles/10.1186/2193-1801-2-493>>.

LEE, S. Y.; SANKARAN, R.; CHEW, K. W.; TAN, C. H.; KRISHNAMOORTHY, R.; CHU, D.-T.; SHOW, P.-L. Waste to bioenergy: a review on the recent conversion technologies. **BMC Energy**, v. 1, n. 1, p. 4, 16 dez. 2019. Disponível em: <<https://bmccenergy.biomedcentral.com/articles/10.1186/s42500-019-0004-7>>.

LEITE, R. C. de C.; LEAL, M. R. L. V. O biocombustível no Brasil. **Novos Estudos - CEBRAP**, n. 78, p. 15–21, jul. 2007. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0101-](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-)

33002007000200003&lng=pt&tlng=pt>.

LIU, G.; BAO, J. Constructing super large scale cellulosic ethanol plant by decentralizing dry acid pretreatment technology into biomass collection depots. **Bioresource Technology**, v. 275, n. November 2018, p. 338–344, 2019.

LIU, H.; DING, L.; CHEN, L.; CHEN, Y.; ZHOU, T.; LI, H.; XU, Y.; ZHAO, L.; HUANG, N. A facile, green synthesis of biomass carbon dots coupled with molecularly imprinted polymers for highly selective detection of oxytetracycline. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 69, p. 455–463, jan. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.10.007>>.

LOW, K. H.; SORENSEN, E. Simultaneous optimal design and operation of multipurpose batch distillation columns. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 43, n. 3, p. 273–289, 2004.

LUCAS, P.; LUDWIG, K.; KOK, M.; KRUITWAGEN, S. **Sustainable Development Goals in the Netherlands: Building blocks for environmental policy for 2030**. [s.l: s.n.]

MACHADO, B. S.; MARCHEZI, G.; CONCOLATO, G.; NAZARI, M. T.; FERRARI, V.; PICCIN, J. S. Potencial antimicrobiano do bio-óleo obtido a partir da pirólise de bagaço e engaço de uva. In: 2022, [...]. 2022.

MAINA, S.; KACHRIMANIDOU, V.; KOUTINAS, A. A roadmap towards a circular and sustainable bioeconomy through waste valorization. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 8, p. 18–23, dez. 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2452223617300640>>.

MAKORI, S. I.; MU, H.; SUN, N. Total Polyphenol Content , Antioxidant Activity , and Individual Phenolic Composition of Different Edible Parts of 4 Sweet Potato Cultivars. 2020.

MALAKAR, B.; DAS, D.; MOHANTY, K. Utilization of waste peel extract for cultivation of microalgal isolates: a study of lipid productivity and growth kinetics. **Biomass Conversion and Biorefinery**, n. 0123456789, 14 jan. 2022. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s13399-022-02313-7>>.

MALONEY, K. P.; TRUONG, V. Den; ALLEN, J. C. Chemical Optimization of Protein Extraction from Sweet Potato (*Ipomoea batatas*) Peel. **Journal of Food Science**, v. 77, n. 11, 2012.

MARQUES, T. S.; MOREIRA, R. F. A.; AYRES, E. M. M. Characterization of the essential oils from leaves of different sweet potato cultivars grown in Brazil. **South African Journal of Botany**, v. 144, p. 18–22, jan. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.sajb.2021.09.005>>.

MASIERO, S. S.; PERETTI, A.; TRIERWEILER, L. F.; TRIERWEILER, J. O. ScienceDirect Simultaneous cold hydrolysis and fermentation of fresh sweet potato. **Biomass and Bioenergy**, v. 70, p. 174–183, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.08.007>>.

MATTOS, C.; VELOSO, M. C. C.; ROMEIRO, G. A.; FOLLY, E. Biocidal applications trends of bio-oils from pyrolysis: Characterization of several conditions and biomass, a review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 139, n. December 2018, p. 1–12, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.12.029>>.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. [s.l.: s.n.]

MDIC. **No RS, Alckmin celebra avanços no uso de combustíveis limpos no Brasil**. Disponível em: <<https://www.gov.br/mdic/pt-br/assuntos/noticias/2023/agosto/no-rs-alckmin-celebra-avancos-no-uso-de-combustiveis-limpos-no-brasil>>. Acesso em: 4 ago. 2023.

MELO, L. L. A.; IDE, A. H.; DUARTE, J. L. S.; ZANTA, C. L. P. S.; OLIVEIRA, L. M. T. M.; PIMENTEL, W. R. O.; MEILI, L. Caffeine removal using *Elaeis guineensis* activated carbon: adsorption and RSM studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 21, p. 27048–27060, 9 jul. 2020. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s11356-020-09053-z>>.

MICHELON, A.; BORTOLUZ, J.; RAOTA, C. S.; GIOVANELA, M. Agro-industrial residues as biosorbents for the removal of anti-inflammatories from aqueous matrices: An overview. **Environmental Advances**, v. 9, p. 100261, out. 2022. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2666765722000965>>.

MODA, I.; SUGIMOTO, T.; WANIKAWA, A. **Shochu**. [s.l.: s.n.]145 – 172 p.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 4, p. 848–889, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>>.

MOHD HANIFAH, N. F.; MOHD SAYUTI, N. A. S.; MANSOR, S. INVESTIGATION OF SUSTAINABLE SOURCE OF NUTRIENTS FROM FRESH AND PASTEURISED SWEET POTATO HAULM JUICE POWDER. **JOURNAL OF SUSTAINABILITY SCIENCE AND MANAGEMENT**, v. 17, n. 5, p. 98–105, 31 maio 2022. Disponível em: <<https://jssm.umt.edu.my/wp-content/uploads/sites/51/2022/06/Article-7-JSSM-Volume-17-Number-5-May-2022.pdf>>.

MOJIRI, A.; ZHOU, J. Production of biochar from biowaste and its application in wastewater treatment. *In: Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*. [s.l.] Elsevier, 2023. p. 149–193.

MOLINA-CALDERÓN, L.; BASUALTO-FLORES, C.; PAREDES-GARCÍA, V.; VENEGAS-YAZIGI, D. Advances of magnetic nanohydrometallurgy using superparamagnetic nanomaterials as rare earth ions adsorbents: A grand opportunity for sustainable rare earth recovery. **Separation and Purification Technology**, v. 299, p. 121708, out. 2022. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586622012643>>.

MORAES, I. de O. **Biotecnologia industrial-Biotecnologia na produção de alimentos**. [s.l.: s.n.]vol. 4 p.

MUJTABA, I. M. **Batch Distillation**. [s.l.] PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 2004. v. 3

MURTHY, G. S. Systems Analysis Frameworks for Biorefineries. *In: Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels*. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 77–92.

NASCIMENTO, R. F. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [s.l.: s.n.]256 p.

NASCIMENTO, W. M. et al. **Sistema de Produção de Batata-DoceEmbrapa Hortaliças**. [s.l.: s.n.].

NOBLE, R. D.; TERRY, P. A. Adsorption. *In: Principles of Chemical Separations with Environmental Applications*. [s.l.] Cambridge University Press, 2004. p. 182–213.

NOVA CANA. **Cotrijal investe R\$ 300 milhões em etanol de grãos no Rio Grande do Sul**. Disponível em: <<https://www.novacana.com/noticias/cotrijal-investe-r-300-milhoes-etanol-graos-rio-grande-sul-020922>>.

OKUTUCU, C.; DUMAN, G.; UCAR, S.; YASA, I.; YANIK, J. Production of fungicidal oil and activated carbon from pistachio shell. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 140–146, maio 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.002>>.

OLIVEIRA, B. **Pioneira no RS, usina de etanol a partir de cereais tem obras iniciadas em Santiago**. Disponível em: <<https://gauchazh.clicrbs.com.br/economia/noticia/2023/02/pioneira-no-rs-usina-de-etanol-a-partir-de-cereais-tem-obras-iniciadas-em-santiago-cleg338fg009r016maoznohxw.html>>.

OLIVEIRA, C. R. De; GARÍGLIO, H. a. D. A.; RIBEIRO, M. M.; ALVARENGA, M. S. P. De; MAIA, F. X. Cachaça de alambique Manual de boas práticas ambientais e de produção. p. 72, 2005.

OLIVEIRA, E. N.; MENESES, A. T.; DE MELO, S. F.; DIAS, F. M. R.; PERAZZINI, M. T. B.; PERAZZINI, H.; MEILI, L.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; BISPO, M. D. Highly effective adsorption of caffeine by a novel activated carbon prepared from coconut leaf. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 33, p. 50661–50674, 2 jul. 2022. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s11356-022-18788-w>>.

OLIVEIRA, P. **Sucesso no Japão , Lemon-Dou chega ao Brasil**. Disponível em: <<https://www.mundodomarketing.com.br/sucesso-no-japao-lemon-dou-chega-ao-brasil/>>. Acesso em: 6 jun. 2023b.

PATRA, J. K.; HWANG, H.; CHOI, J. W.; BAEK, K.-H. Bactericidal Mechanism of Bio-oil Obtained from Fast Pyrolysis of *Pinus densiflora* Against Two Foodborne Pathogens, *Bacillus cereus* and *Listeria monocytogenes*. **Foodborne Pathogens and Disease**, v. 12, n. 6, p. 529–535, jun. 2015. Disponível em: <<http://www.liebertpub.com/doi/10.1089/fpd.2014.1914>>.

PETER, A.; CHABOT, B.; LORANGER, E. Enhanced activation of ultrasonic pre-treated

softwood biochar for efficient heavy metal removal from water. **Journal of Environmental Management**, v. 290, n. November 2020, p. 112569, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112569>>.

RAMPRAKASH, B.; MUTHUKUMAR, K. ScienceDirect Comparative study on the production of biohydrogen from rice mill wastewater. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 27, p. 14613–14621, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.029>>.

RAYMUNDO, L. M. **Desenvolvimento do processamento por pirólise rápida de resíduos ligno-celulósicos para melhoria do bio-óleo**. 2022. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2022. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/255321>>.

RAYMUNDO, L. M.; MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A.; DESISTO, W. J.; TRIERWEILER, J. O. Production of Partially Deoxygenated Pyrolysis Oil from Switchgrass via Ca(OH)<sub>2</sub>, CaO, and Ca(COOH)<sub>2</sub> Cofeeding. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 10, p. 12616–12625, 15 out. 2020. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.0c01784>>.

RAYMUNDO, L. M.; MULLEN, C. A.; ELKASABI, Y.; STRAHAN, G. D.; BOATENG, A. A.; TRIERWEILER, L. F.; TRIERWEILER, J. O. Online Separation of Biomass Fast-Pyrolysis Liquids via Fractional Condensation. **Energy & Fuels**, v. 36, n. 21, p. 13094–13104, 3 nov. 2022. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.2c02624>>.

RAYMUNDO, L. M.; MULLEN, C. A.; STRAHAN, G. D.; BOATENG, A. A.; TRIERWEILER, J. O. Deoxygenation of Biomass Pyrolysis Vapors via in Situ and ex Situ Thermal and Biochar Promoted Upgrading. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 3, p. 2197–2207, 21 mar. 2019. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.8b03281>>.

RFA, R. F. A. **Annual ethanol production. U.S. and world ethanol production**. Disponível em: <<https://ethanolrfa.org/markets-and-statistics/annual-ethanol-production>>. Acesso em: 10 jul. 2023.

RIZZOLO, J. A.; WOICIECHOWSKI, A. L.; JÚNIOR, A. I. M.; TORRES, L. A. Z.; SOCCOL, C. R. The potential of sweet potato biorefinery and development of alternative uses. **SN Applied Sciences**, v. 3, n. 3, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s42452-021-04369-y>>.

RIZZON, L. A.; ZANUZ, M. C.; MANFREDINI, S. Como Elaborar Vinho de Qualidade na Pequena Propriedade. **Embrapa Uva e Vinho Bento Gonçalves**, 1994.

ROGINSKY, S.; ZELDOVICH, Y. B. The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. **Acta Phys. Chem.**, 1934.

RONSE, F.; NACHENIUS, R. W.; PRINS, W. Carbonization of Biomass. *In: Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass*. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 293–324.

SAJJADI, B.; CHEN, W.-Y.; EGIEBOR, N. O. A comprehensive review on physical activation of biochar for energy and environmental applications. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 35, n. 6, p. 735–776, 26 jul. 2019. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/revce-2017-0113/html>>.



SANCHES, N. B.; DINIZ, M. F.; ALVES, L. C.; DUTRA, J. C. N.; CASSU, S. N.; MARGARETE, F. P.; DUTRA, R. C. L. Avaliação da Aplicabilidade de Técnicas FT-IR de Reflexão ( UATR ) e de Transmissão para a Determinação do Teor de Acrilonitrila ( AN ) em NBR. v. 18, p. 249–255, 2008.

SANTOS, E. G. dos; GUERRA, E. P.; RESENDE, J. T. V. de; OLIVEIRA, F. P. de; RESENDE, N. C. V. Alcohol production from sweet potato varying the fermentation and hydrolysis conditions. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 1, 2020.

SCHAUB, S. M.; LEONARD, J. J. Composting: An alternative waste management option for food processing industries. **Trends in Food Science and Technology**, v. 7, n. 8, p. 263–268, 1996.

SCHWEINBERGER, C. M.; PUTTI, T. R.; SUSIN, G. B.; TRIERWEILER, J. O.; TRIERWEILER, L. F. Ethanol production from sweet potato: The effect of ripening, comparison of two heating methods, and cost analysis. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 94, n. 4, p. 716–724, 2016.

SCHWEINBERGER, C. M.; TRIERWEILER, J. O.; TRIERWEILER, L. F. Preheating Followed by Simultaneous Viscosity Reduction, Hydrolysis, and Fermentation: Simplifying the Process of Ethanol Production from Sweet Potato. **Bioenergy Research**, v. 12, n. 1, p. 94–102, 2019.

SHINY, K. S.; REMADEVI, O. K.; NAGAVENI, H. C.; VIJAYALAKSHMI, G. Preliminary study on antifungal effect of coconut shell pyrolytic oil against wood decay fungi. **International Wood Products Journal**, v. 5, n. 2, p. 124–126, 19 maio 2014. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/2042645313Y.0000000059>>.

SILVEIRA, M. A. da; SOUZA, F. R. de; ALVIM, T. da C.; DIAS, L. E.; SANTANA, W. R.; VITAL, M. de K. G. S.; GOUVÊA, G. R. dos S. R.; COSTA, D. M. da. **A cultura da batata-doce como fonte de matéria prima para a produção de etanol** *Boletim Técnico*. [s.l: s.n.].

SINGH, V.; SABLE, H.; VAISHALI; GHALLEY, M.; TENZIN, K. Environmental Toxicology, Fate and Risk Assessment of Emerging Contaminants. *In: Occurrence, Distribution and Toxic Effects of Emerging Contaminants*. [s.l: s.n.]

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, p. 490–495, 1948.

SKOGESTAD, S.; BERND, W.; SORENSEN, E.; LITTO, R. MULTIVESSEL BATCH DISTILLATION. **Batch Process Modeling, Monitoring and Control**, 1995.

SOCOL, C. R.; PEREIRA, G. A. G.; DUSSAP, C.-G.; VANDENBERGHE, L. P. de S. **Liquid Biofuels: Bioethanol**. Cham: Springer International Publishing, 2022. v. 121–515 p.

SOLARTE-TORO, J. C.; CARDONA ALZATE, C. A. Biorefineries as the base for accomplishing the sustainable development goals (SDGs) and the transition to bioeconomy: Technical aspects, challenges and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 340, p. 125626, nov. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852421009676>>.

SORENSEN, E. **Design and Operation of Batch Distillation**. [s.l.] Elsevier Inc., 2014. 187–224 p.

SOUZA, A. F.; MIRANDA, J. E. C. de; FRANÇA, F. H.; CARRIJO, O. A.; PEREIRA, W.; LOPES, C. A. Batata-doce(Ipomoea batatas(L.) LAM). **Embrapa Hortaliças-Circular Técnica (INFOTECA-E)**, n. 0102–6534, p. 19, 1989. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/753382>>.

SRICHUWONG, S.; FUJIWARA, M.; WANG, X.; SEYAMA, T.; SHIROMA, R.; ARAKANE, M.; MUKOJIMA, N.; TOKUYASU, K. Simultaneous saccharification and fermentation ( SSF ) of very high gravity ( VHG ) potato mash for the production of ethanol. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 5, p. 890–898, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.01.012>>.

STATISTA. Sweet potato production worldwide. 2022. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/812343/global-sweet-potato-production/>>.

STATISTA. **Alcoholic-drinks worldwide**. Disponível em: <<https://www.statista.com/outlook/cmo/alcoholic-drinks/worldwide>>. Acesso em: 15 jul. 2023.

SURESH, G.; PAKDEL, H.; ROUISSI, T.; BRAR, S. K.; DIARRA, M.; ROY, C. Evaluation of pyrolygneous acid as a therapeutic agent against Salmonella in a simulated gastrointestinal tract of poultry. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 51, n. 3, p. 1309–1316, 28 set. 2020. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s42770-020-00294-1>>.

SURESH, R.; RAJENDRAN, S.; PONCE, L. C. Waste-based adsorbents for the removal of emerging pollutants and their adsorption mechanisms. *In: Sustainable Technologies for Remediation of Emerging Pollutants from Aqueous Environment*. [s.l.] Elsevier, 2024. p. 203–221.

TAKAMINE, K. **Sweet potato fermentation food (sweet potato shochu)**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019. 325–347 p.

TORTOE, C.; AKONOR, P. T.; KOCH, K.; MENZEL, C.; ADOFO, K. Amylose and amylopectin molecular fractions and chain length distribution of amylopectin in 12 varieties of Ghanaian sweet potato ( Ipomoea batatas ) flours. **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. 12, p. 3225–3233, 2 dez. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10942912.2017.1283326>>.

TRAN, H. N.; YOU, S.-J.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H.-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, set. 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135417302695>>.

TUMUTEGYEREIZE, P.; KETLOGETSWE, C.; GANDURE, J.; BANADDA, N. Effect of Variation in Co-Digestion Ratios of Matooke, Cassava and Sweet Potato Peels on Hydraulic Retention Time, Methane Yield and Its Kinetics. **Journal of Sustainable Bioenergy Systems**, v. 06, n. 04, p. 93–115, 2016.

UCELLA-FILHO, J. G. M.; FERREIRA, N. S.; LACERDA, E. M. F.; SORIANO NETO, C.; DUARTE, C. E. de S.; FERREIRA, I. M.; BALU, A. M.; IGNACCHITI, M. D. C.; DIAS JUNIOR, A. F.; RESENDE, J. A. Citrus sinensis waste wood pyrolygneous extract as an effective agent against biofilms formed by mastitis-causing *Staphylococcus aureus*. **Industrial Crops and Products**, v. 218, p. 118854, out. 2024. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669024008318>>.

UNIÃO NACIONAL DA BIOENERGIA. **Milho já representa 17% do etanol produzido no Brasil**. Disponível em: <[https://www.udop.com.br/noticia/2023/05/22/milho-ja-representa-17-do-etanol-produzido-no-brasil.html#:~:text=Milho já representa 17%25 do etanol produzido no Brasil](https://www.udop.com.br/noticia/2023/05/22/milho-ja-representa-17-do-etanol-produzido-no-brasil.html#:~:text=Milho%20já%20representa%2017%25%20do%20etanol%20produzido%20no%20Brasil)>. Acesso em: 8 ago. 2023.

UNITED NATIONS. Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development. 2015.

UTSUNOMIYA, H.; GOTO, N. **Sake and shochu**. [s.l: s.n.]17 – 39 p.

VENDERBOSCH, R.; PRINS, W. Fast pyrolysis technology development. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 4, n. 2, p. 178–208, mar. 2010. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbb.205>>.

VIANA, F. L. Indústria de Bebidas Alcoólicas. **Banco do Nordeste**, p. 1–9, 2022.

VIDAL, M. de F. Agroindústria - Etanol. **Caderno Setorial ETENE**, p. 1–16, 2022.

VIGNESHWARAN, C.; VASANTHARAJ, K.; JEROLD, M.; KRISHNANAND, N.; SIVASUBRAMANIAN, V. Newer Strategies in Bioprocessing of Inulin-Based Biofuel. *In*: SIVASUBRAMANIAN, V. **Bioprocess Engineering for a Green Environment**. Boca Raton : Taylor & Francis, 2018.: CRC Press, 2018.

WAGH, M. S.; S, S.; NATH, P. C.; CHAKRABORTY, A.; AMRIT, R.; MISHRA, B.; MISHRA, A. K.; MOHANTA, Y. K. Valorisation of agro-industrial wastes: Circular bioeconomy and biorefinery process – A sustainable symphony. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 183, p. 708–725, mar. 2024. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0957582024000648>>.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, p. 122156, maio 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389420301448>>.

WANG, S.; NIE, S.; ZHU, F. Chemical constituents and health effects of sweet potato. **Food Research International**, v. 89, p. 90–116, nov. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2016.08.032>>.

WANG, T.; LI, G.; YANG, K.; ZHANG, X.; WANG, K.; CAI, J.; ZHENG, J. Enhanced ammonium removal on biochar from a new forestry waste by ultrasonic activation: Characteristics, mechanisms and evaluation. **Science of the Total Environment**, v. 778, p. 146295, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146295>>.

WEBER, C. T.; TRIERWEILER, L. F.; TRIERWEILER, J. O. Food waste biorefinery advocating circular economy: Bioethanol and distilled beverage from sweet potato. **Journal of Cleaner Production**, v. 268, p. 121788, set. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652620318357>>.

WITTGENS, B.; SKOGESTAD, S. Multivessel batch distillation - experimental verification. **Institution of Chemical Engineers Symposium Series**, v. 43, n. 142 pt 1, p. 239–248, 1997.

WITTGENS, B.; SKOGESTAD, S. Multivessel Batch Distillation - Potential Energy Savings. **IFAC Proceedings Volumes**, v. 31, n. 11, p. 493–498, 1998. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1474-6670\(17\)44975-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1474-6670(17)44975-5)>.

WMO, W. M. O. **State of the Global Climate 2023**. [s.l: s.n.].

YADAV, V.; KHARE, P.; DESHMUKH, Y.; SHANKER, K.; NIGAM, N.; KARAK, T. Performance of biochar derived from *Cymbopogon winterianus* waste at two temperatures on soil properties and growth of *Bacopa monneri*. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 49, n. 22, p. 2741–2764, 16 dez. 2018. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00103624.2018.1538371>>.

YOSHIZAKI, Y.; TAKAMINE, K.; SHIMADA, S.; UCHIHORI, K.; OKUTSU, K.; TAMAKI, H.; ITO, K.; SAMESHIMA, Y. The Formation of  $\beta$ -Damascenone in Sweet Potato Shochu. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 117, n. 2, p. 217–223, 2011. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/j.2050-0416.2011.tb00464.x>>.

ZAMORA, F. Biochemistry of Alcoholic Fermentation. *In*: **Wine Chemistry and Biochemistry**. [s.l: s.n.]

ZANELLA, H. G.; SPESSATO, L.; LOPES, G. K. P.; YOKOYAMA, J. T. C.; SILVA, M. C.; SOUZA, P. S. C.; RONIX, A.; CAZETTA, A. L.; ALMEIDA, V. C. Caffeine adsorption on activated biochar derived from macrophytes (*Eichornia crassipes*). **Journal of Molecular Liquids**, v. 340, p. 117206, out. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732221019309>>.

ZHU, S.; SUN, H.; MU, T.; LI, Q.; RICHEL, A. Preparation of cellulose nanocrystals from purple sweet potato peels by ultrasound-assisted maleic acid hydrolysis. **Food Chemistry**, v. 403, n. September 2022, p. 134496, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134496>>.

# **Parte I: Rota bioquímica e seus produtos**

## Capítulo 3 – Evaluation of bioethanol production from sweet potato at low-temperature hydrolysis with conventional amylolytic enzymes simultaneous with fermentation

Autores: Débora Gonçalves Carvalho, Luciane Ferreira Trierweiler, Jorge Otávio Trierweiler

### Highlight

- It is possible to use low temperatures with conventional amylolytic enzymes
- The temperature of 35°C favors the behavior of enzymes and yeasts, simultaneously
- Fermentation yields of around 80% were achieved
- Reduction of 8.6 h of the process with the addition of alpha-amylase after heating

Neste artigo, foi avaliada a produção de etanol a partir de resíduos de raízes de batata-doce, utilizando condições de baixa temperatura durante a hidrólise simultânea com a fermentação. Este artigo está publicado no periódico *Bioenergy Research*, <https://doi.org/10.1007/s12155-023-10639-x>.

**ABSTRACT<sup>1</sup>**

The biorefinery using wasted sweet potatoes is an attractive way to replace fossil fuels and integrate other products. This work aimed to produce sweet potato ethanol using conventional commercial amylolytic enzymes usually applied at 60-90 °C, but at a low temperature (28-42 °C). Additionally, simultaneous hydrolysis and fermentation were performed. Enzyme concentration in the hydrolysis, temperature, time, and concentration of the potassium metabisulfite solution in the fermentation yield was also studied through central composite design (CCD). Moreover, the effect of alpha-amylase addition before and after (before cooling) the pretreatment of sweet potato was evaluated. The sweet potato was characterized by moisture and total reducing sugars. When the enzymes are added simultaneously, the optimal conditions are 35 °C and 25.1 h for a minimum yield of 75 %. When alpha-amylase is added just after heating, the yield is 79.7 % in only 22 hours of incubation, achieving a gain of 8.6 h. Thus, this work shows that it is possible to use enzymes generally used at higher temperatures at lower temperatures, which can help reduce the energy costs of sweet potato ethanol production.

**Keywords:** bioethanol, sweet potato, low temperature, hydrolysis, fermentation, single-step process

---

<sup>1</sup> Publicado no periódico Bioenergy Research <https://doi.org/10.1007/s12155-023-10639-x>.





## Capítulo 4 – Production of sweet potato distilled beverage: Economic evaluation via enzymatic and acid hydrolysis

Autores: Débora Gonçalves Carvalho, Luciane Ferreira Trierweiler, Jorge Otávio Trierweiler

### Highlight

- Enzymatic process outshines acid hydrolysis economically.
- Improved acid process yields can enhance competitiveness.
- Packaging cost, drink strength alcoholic, tax negatively affect viability.
- Enzymatic process can make viable and diversify the sweet potato waste biorefinery

Neste artigo, foi realizada uma análise de viabilidade econômica para produção de bebidas destiladas a partir de resíduos de raízes de batata-doce em microusinas, comparando dois cenários de processo: hidrólise ácida e hidrólise enzimática. Este artigo está publicado no periódico *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, <https://doi.org/10.1002/bbb.2673>.

## ABSTRACT<sup>2</sup>

This study aimed to assess the feasibility of utilizing sweet potato waste for distilled beverage production in two process scenarios: (i) acid hydrolysis and (ii) enzymatic hydrolysis. Laboratory experiments were conducted using *in natura* sweet potato waste, and the data obtained were used to design a production system capable of producing 1000 L of distillate per day. Net present value (NPV), internal rate of return (IRR), and discounted payback indicators were used for economic analysis, with a minimum attractiveness rate (MARR) of 15 %. The initial investment for the projects was R\$ 1,139,610.86 (U\$ 223,146.80) for enzymatic hydrolysis and R\$ 1,314,824.54 (U\$ 257,455.36) for acid hydrolysis. Packaging costs were identified as the greatest expenses in the process. Assuming a selling price of R\$ 14.50 (U\$ 2.84), the enzymatic hydrolysis process demonstrated an NPV of R\$ 4,792,520.77 (U\$ 938,421.92) and IRR of 83.39 %, and the acid hydrolysis process showed an NPV of R\$ 2,191,636.78 (U\$ 429,143.68) and IRR of 42.49 %. Consequently, establishing a production plant for distilled beverages proved to be more economically attractive when employing the enzymatic hydrolysis process and fermentation simultaneously, resulting in a return on investment within 1.46 years of operation. Upon scrutinizing the gain matrix, it became apparent that critical factors with the potential to affect the project's feasibility detrimentally, if increased, include the cost of acquiring packaging, the final volumetric fraction of the distilled beverage, and the tax rate. Nevertheless, an upturn in the selling price of the beverage and a process improvement yield both have the potential to underpin the project.

**Keywords:** sweet potato waste, distilled beverage, acid hydrolysis, enzymatic hydrolysis, economic evaluation, food waste

---

<sup>2</sup> Publicado no periódico Biofuels, Bioproducts & Biorefining  
<https://doi.org/10.1002/bbb.2673>

## Capítulo 5 – Construção e Avaliação de uma unidade Automatizada de Destilação Múltiplos Vasos- Experimentos iniciais

### Resumo<sup>3</sup>

A destilação é uma das técnicas mais antigas e amplamente utilizada na indústria. A destilação em batelada apesar de flexível e fácil operação apresenta maior gasto de energia comparado a destilação contínua. Com o intuito de aprimorar a destilação em batelada novas configurações foram estudadas, como a destilação em múltiplos vasos. Este trabalho visa construir uma unidade de destilação em múltiplos vasos de baixo custo e realizar testes iniciais. A concepção da planta foi realizada através de modelagem 3D, seguida pelo orçamento dos materiais e montagem, com um investimento total de R\$ 3.359,40. Foram conduzidos ensaios com uma mistura inicial de etanol-água com 14,17 % v.v<sup>-1</sup>, resultando em uma concentração de 90 % v.v<sup>-1</sup> após o processo de destilação. Melhorias no controle de temperatura foram alcançadas manipulando as vazões das válvulas e utilizando controle proporcional e integral atingindo concentrações de etanol de 94,14 % v.v<sup>-1</sup>. A planta mostrou potencial para aplicações industriais futuras devido à flexibilidade na produção simultânea de diferentes produtos com teores alcoólicos variados. Para melhorar ainda mais o controle, sugere-se incorporar o balanço de massa dos vasos para otimizar o refluxo das colunas.

**Keywords:** Destilação, separação, múltiplos vasos

---

<sup>3</sup> Capítulo referência para trabalho apresentado no Congresso Brasileiro de Engenharia Química

## 5.1 Introdução

A destilação é uma técnica essencial para separação de misturas, é amplamente utilizada em indústrias químicas, de alimentos e farmacêuticas devido suas vantagens de operação (DESIKAN *et al.*, 2022; TANG *et al.*, 2014). A destilação é o processo de volatilizar líquidos pelo aquecimento, devido a diferenças nos pontos de ebulição, o vapor formado é rico em componentes leves e o líquido é rico em componentes pesados; o vapor é condensado e os produtos são coletados (VENTURINI, 2016; MUJTABA, 2004).

Diferentes configurações na operação de destilação podem ser empregadas, as mais utilizadas são a destilação em batelada e a destilação contínua. A destilação em batelada é utilizada em menores escalas de produção, em equipamentos que podem ser facilmente adaptados para produzir diferentes produtos, além de apresentar menor custo em relação aos equipamentos necessários (MUJTABA, 2004). No entanto, apresenta maior gasto de energia comparado a destilação contínua (WITTGENS; SKOGESTAD, 1997).

Devido a flexibilidade da operação em batelada, novas configurações foram estudadas para suprir as suas desvantagens, como é o caso da destilação em múltiplos vasos (KAO *et al.*, 2017; WITTGENS; SKOGESTAD, 1997). A destilação em múltiplos vasos é similar a uma coluna de destilação em batelada, mas com um ou mais vasos intermediários conectados à coluna, assim ao invés de coletar diferentes produtos sequencialmente no topo da coluna, os produtos podem ser coletados simultaneamente durante a operação (KAO *et al.*, 2017). Na Figura 5.2 (a) e (b) são apresentadas as configurações desse sistema no formato vertical e horizontal, respectivamente (LOW; SORENSEN; 2003). A unidade de destilação em múltiplos vasos é composta por três colunas interligadas, um refeedor, um condensador e três vasos intermediários. O funcionamento da unidade começa com a disposição da mistura no vaso refeedor, mas há flexibilidade para iniciar com a mistura nos demais vasos. O calor é fornecido ao vaso inferior da primeira coluna chamado de refeedor. O vapor sobe ao topo da primeira coluna e é direcionado para a base das colunas seguintes. Ao longo do processo, o vapor condensa e se acumula nos vasos intermediários. O líquido de cada vaso é retornado ao topo da coluna anterior para realizar o sistema de refluxo, que pode ser operado através de bombas e controlado automaticamente. A destilação em múltiplos vasos apresenta vantagens como menor consumo de energia comparado a destilação convencional (HAZWANI *et al.*, 2017). Além disso, segundo Hasebe; Kurooka; Hashimoto (1995), esse sistema demonstra melhor desempenho de separação do que um sistema contínuo, quando utilizado para separar misturas com um maior número de componentes.

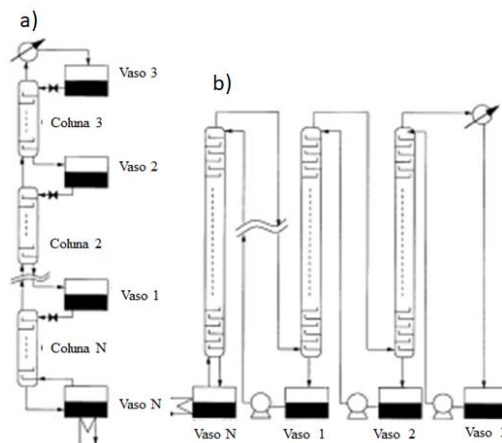


Figura 5.1: Sistema de destilação múltiplos vasos adaptado de LOW; SORENSEN (2003)  
(a) Layout Vertical, (b) Layout Horizontal

O objetivo deste trabalho é a construção de uma planta de destilação em múltiplos vasos de baixo custo e a realização de testes iniciais. O potencial desta planta está na sua aplicabilidade tanto em contextos didáticos, dentro do curso de Engenharia Química, quanto em indústrias, como as de bebidas destiladas e etanol, alinhado com as pesquisas realizadas no GIMSCOP.

## 5.2 Materiais e métodos

### 5.2.1 Elaboração de planta 3D, montagem e instalação dos sensores

Inicialmente foram realizadas pesquisas na literatura para definição dos parâmetros como dimensão das colunas, do recheio e seleção dos tipos de sensores. Após as pesquisas foi elaborada uma planta 3D através do Software livre TinkerCad. A próxima etapa foi levantamento dos custos dos materiais e compra para montagem da planta.

### 5.2.2 Estimação dos custos da planta e Experimentos iniciais

Um passo muito importante da construção da planta é a avaliação dos custos envolvidos. Visto que, um dos objetivos consiste na elaboração de uma unidade de baixo custo, assim, o preço total da unidade foi estimado com base nos custos dos materiais e sensores utilizados.

### 5.2.3 Experimentos iniciais

#### 5.2.3.1 Experimento 1

Após a montagem da planta foi realizado um experimento com uma mistura de etanol-água, com concentração inicial de etanol de  $14,17\% \text{ v.v}^{-1}$ . A mistura continha 1900 mL e foi adicionada diretamente no vaso refeedor. A escolha da mistura de etanol e água está relacionada com o propósito futuro da planta, voltada para aplicações nas indústrias de produção de etanol e bebidas destiladas. O controle de temperatura das colunas foi realizado acionando as bombas com base nas temperaturas mínimas e máximas definidas.

Quando a coluna atingia a temperatura máxima, a bomba era acionada para retornar o líquido do vaso e resfriar a coluna até a temperatura mínima, onde a bomba era desligada. As temperaturas mínimas e máximas foram definidas como: 85 °C e 90 °C para a coluna 1, 80 °C e 84 °C para a coluna 2, 72 °C e 76°C para a coluna 3, respectivamente. Essas temperaturas foram escolhidas com base em experimentos anteriores, e na temperatura de ebulição do etanol, visando obter produtos com concentrações crescentes de etanol ao longo dos vasos. O relé foi utilizado com modulação por largura de pulsos (PWM) máxima, isto é, ebulidor sempre ligado. Durante todo o experimento, as temperaturas foram registradas.

A determinação de etanol nas amostras foi realizada através de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). As análises foram realizadas utilizando um cromatógrafo Agilent Technologies 1260 Infinity II equipado com uma coluna Agilent Hi-Plex H. A fase móvel utilizada foi água Milli-Q com taxa de fluxo de 0,6 mL /min. A temperatura utilizada na coluna foi de 60 °C, com Detector de Índice de Refração (RID) a 55 °C. O composto foi quantificado usando curva de calibração externa (BALL *et al.*, 2011).

#### 5.2.3.2 *Experimento 2: Malha Fechada*

O segundo teste também foi realizado com uma mistura de 14,59 % v.v<sup>-1</sup> de etanol, no entanto, a mistura foi dividida nos vasos conforme as seguintes condições: 1450 mL no refulvador, 300 mL no vaso 1, e 150 mL no vaso 2 (o vaso 3 começou vazio) – a presença de líquido nos vasos no início do processo é importante para que o sistema de refluxo possa se manter funcional durante todo o experimento. Nesse experimento, foram implementadas lógicas de controle automático proporcional para regular as temperaturas, utilizando as vazões das bombas como variáveis manipuladas, com base nos *set points* definidos em cada coluna. As temperaturas de *set point* do refulvador, e das colunas 1, 2 e 3 foram definidas em 106 °C, 87,5 °C, 82,0 °C e 74,0 °C, respectivamente, correspondente à média das faixas utilizadas no experimento anterior. Assim, como no experimento anterior, o relé foi utilizado com modulação por largura de pulsos (PWM) máxima, isto é, ebulidor sempre ligado.

#### 5.2.3.3 *Experimento 3: Malha Fechada*

Neste experimento, várias modificações foram realizadas com base nos resultados obtidos no Experimento 2. As mudanças incluíram a atualização do controle, onde as válvulas manuais foram equipadas com motores de passo para ajustar a vazão e controlar as temperaturas, enquanto as bombas operaram a uma potência fixa. Além disso, o controle foi modificado para ação proporcional e integral. Para verificar as respostas das ações de controle, a planta foi operada com dois *set points* para cada coluna. As temperaturas foram escolhidas com o objetivo de alcançar concentrações específicas em cada vaso: 20 %, 40 % e 77 % v.v<sup>-1</sup>. Essas concentrações foram selecionadas para destinação às indústrias de bebidas e sanitizantes, respectivamente. As temperaturas foram determinadas com base no diagrama de equilíbrio líquido-vapor etanol-água. Contudo, devido a experimentos anteriores que resultaram em altas concentrações de etanol, optou-se por utilizar temperaturas ligeiramente acima dos pontos de equilíbrio para atingir as concentrações desejadas. Assim, os *set points* finais das colunas 1, 2 e 3 foram fixados em

97 °C, 90 °C e 83 °C, respectivamente. Inicialmente, para verificar a resposta do controle, os *set points* foram ajustados para 5 °C abaixo (92 °C, 85 °C, 78 °C). Após a terceira coluna atingir seu *set point* inicial, o controlador realizou uma contagem de 20 minutos e, em seguida, ajustou os *set points* das três colunas. Quando a terceira coluna atingiu o novo ponto de ajuste, iniciou-se o processo de desligamento do controle, com uma contagem de 40 minutos. Para verificar o comportamento do sistema, utilizou-se uma concentração inicial de etanol de 32,30 % v.v.<sup>-1</sup> A estratégia de *startup* do Experimento 2 foi mantida, com volumes iniciais de 319 mL no vaso 1, 200 mL no vaso 2 e 1381 mL no refeedor. Durante o experimento, foram coletados dados de temperatura, massa e abertura das válvulas.

### 5.3 Resultados e Discussão

#### 5.3.1 Montagem

Na literatura foram encontrados trabalhos laboratoriais com plantas em múltiplos vasos com colunas sobrepostas verticalmente (TANG *et al.*, 2014). No entanto a fim de reduzir custos e espaço ocupado, optou-se pela montagem no formato horizontal como apresentado na Figura 5.2. Além disso, como material base para fixação da planta foi utilizado uma estante que estava disponível no departamento, não necessitando de maiores gastos para base do aparato experimental.

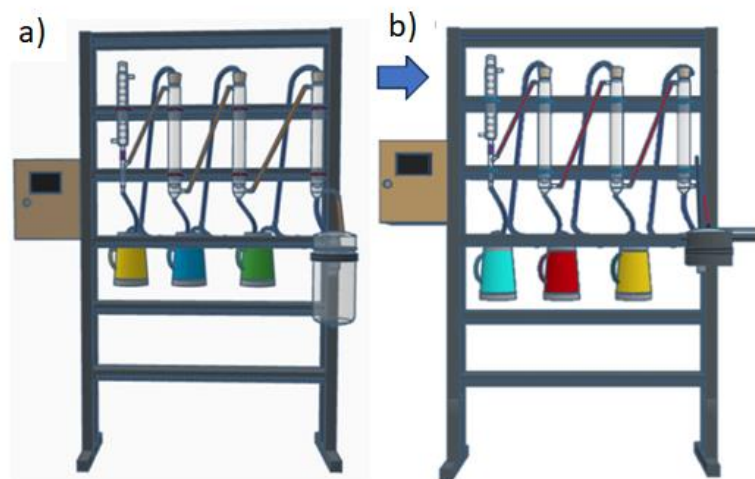


Figura 5.2: (a)Planta 3D - primeira versão e (b)Planta com a substituição do reator

As etapas de montagem da planta são apresentadas na Figura 5.3. A planta é composta por três colunas de 60 cm de altura, com diâmetro de 5 cm, sendo fixadas na estante através de garras tipo pinças. As colunas são empacotadas com Anéis de Raschig de 6 mm de diâmetro com altura de 2 cm. Como vasos intermediários foram utilizadas garrafas térmicas de 2,5 L. Nos testes iniciais notou-se perda de calor nas colunas. Para resolver este problema as mesmas foram isoladas com lã de vidro e papel alumínio. Na primeira versão da planta foi utilizado um reator de vidro como vaso refeedor como apresentado na

Figura 5.2 (a), no entanto, devido a problemas de vedação nos testes iniciais o reator foi substituído por uma panela de pressão convencional de 4,5 L como apresentado na Figura 5.2 (b). A panela foi adaptada com furos na tampa para a inserção da entrada de líquido, saída de vapor, aquecedor e termopar (Figura 5.3 (f)). Além disso, ela foi isolada termicamente de forma similar às colunas. Para isso, a panela foi colocada dentro de um suporte e envolvida com camadas de lã de vidro e papel alumínio.

A planta é composta também por: (i) quatro células de carga, associadas a amplificadores de tensão, para acompanhamento e controle do acúmulo de massa dos vasos e do refeedor; (ii) três bombas, associadas a pontes H, para realizar o sistema de refluxo; (iii) quatro termopares, a fim de possibilitar a leitura das temperaturas das colunas e do refeedor; (iv) aquecedor, associado a um relé, fonte de energia do sistema. O sistema de controle dos sensores foi realizado através de linguagem C em uma placa Arduino Mega 2560. Para melhor organização da parte elétrica, os fios e sensores foram afixados em painel de madeira MDF Figura 5.3 (g). Como melhoria da planta, foram adicionadas válvulas de controle para o controle automático de temperatura, apresentadas na Figura 5.3 (h). A Figura 5.4 apresenta o fluxograma da unidade construída com a identificação dos vasos e colunas, juntamente com as correntes de vapor (linhas vermelhas) e líquido (linhas azuis), além de bombas, válvulas e os sensores de temperatura.

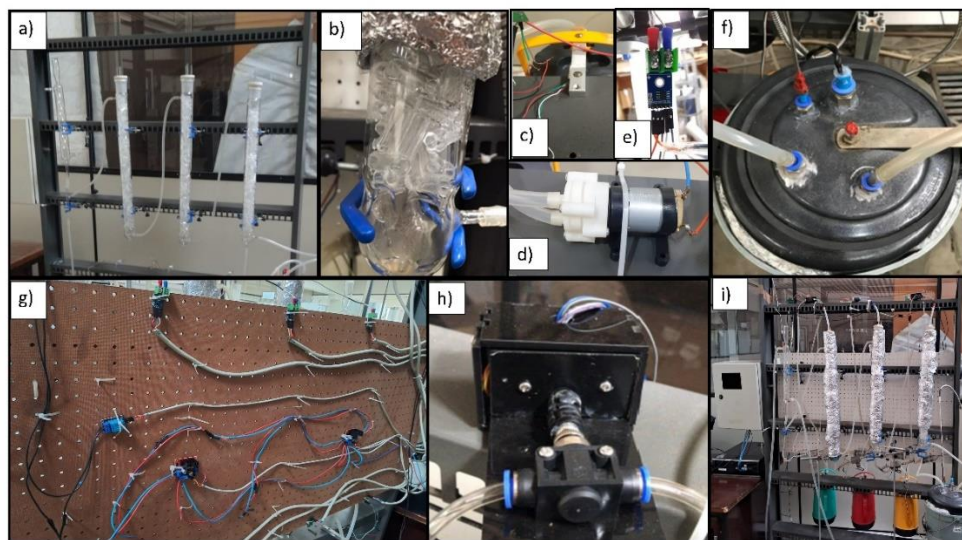


Figura 5.3: Etapas de montagem da planta: (a)Fixação das colunas na estante, (b) Anéis de Raschig, (c)Instalação das células de carga e vasos, (d)Instalação das bombas, (e)Instalação dos termopares em cada coluna, (f)Adaptação da panela como vaso refeedor, (g)Organização da parte elétrica em placa MDF, (h) Instalação das válvulas de controle automático (g)Planta no estado atual



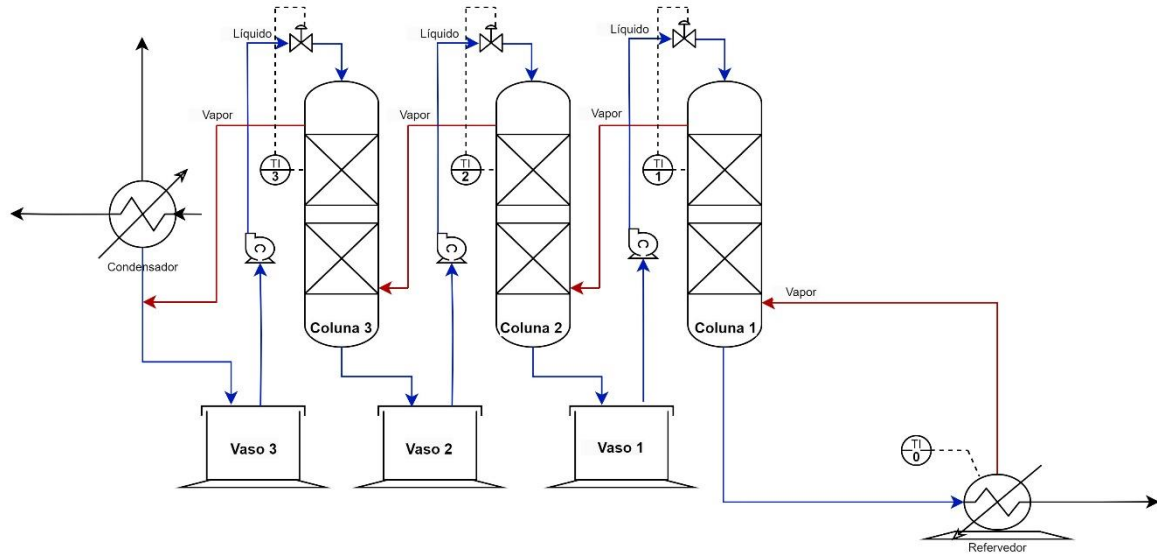


Figura 5.4: Fluxograma da unidade

### 5.3.2 Custos associados a construção da planta

Um dos objetivos desse trabalho, é a construção de uma planta de baixo custo, assim, foram realizados a estimativa dos gastos para aquisição dos sensores e materiais utilizados, conforme Tabela 5.1. Para construção da unidade foram investidos R\$ 3359,40, sendo que alguns materiais como a estante e a panela utilizada como vaso refeedor não foram contabilizados pois foram materiais reaproveitados.

Tabela 5.1: Estimação de custos da unidade de destilação múltiplos vaso

Materiais	Unidades	Valor unitário (R\$)	Valor total (R\$)
Térmicas 2,5L	3	37,00	111,00
Colunas com recheio	3	500,00	1500,00
Condensador	1	90,00	90,00
Acessório em T	1	40,00	40,00
Mini bomba	3	119,90	359,70
Termopares tipo K	4	25,99	103,96
Ebulidor elétrico	1	27,00	27,00
Sensor células de carga com amplificador	4	31,45	125,80
Placa mdf	1	34,90	34,90
Fios 10 m	1	17,00	17,00
Placa de arduino mega	1	150,00	150,00
Ponte H	2	16,99	33,98
Silicone para vedações	1	10,00	10,00
Garras	8	49,30	394,40
Mangueira de silicone (m)	5	37,95	189,75

Jumper (kit)	1	40,00	40,00
Lã de vidro (Rolo)	1	18,99	18,99
Válvulas	3	15,74	47,22
Motor de passos	3	21,90	65,70
<b>Total (R\$)</b>			<b>3359,40</b>

### 5.3.3 Experimento 1

Após montagem da planta foram realizados experimentos com uma mistura de etanol e água, para verificar a separação obtida em cada vaso. Na Figura 5.5 é possível observar comportamento oscilatório da temperatura ao longo do tempo em todas as colunas, as quais não conseguiram se manter dentro da faixa de temperatura mínima e máxima definidas. Neste caso, foi observado que o controle realizado através do acionamento da bomba para refluxo e resfriamento das colunas se mostrou inadequado. Isso ocorreu, devido a elevada vazão da bomba. Apesar disso, nos vasos 2 e 3, foram encontrados elevados teores de etanol de 84,94 e 90,93 % v.v<sup>-1</sup>, respectivamente. No refeedor foram encontrados 2,45 % v.v<sup>-1</sup> e no vaso 1 e 33,94 % v.v<sup>-1</sup>. Os volumes de etanol encontrados foram 38,35 mL no refeedor, 27,15 mL no vaso 1 e 29,09 mL no vaso 3. O vaso 2 apresentou o maior volume de produto, atingindo 116,37 mL.

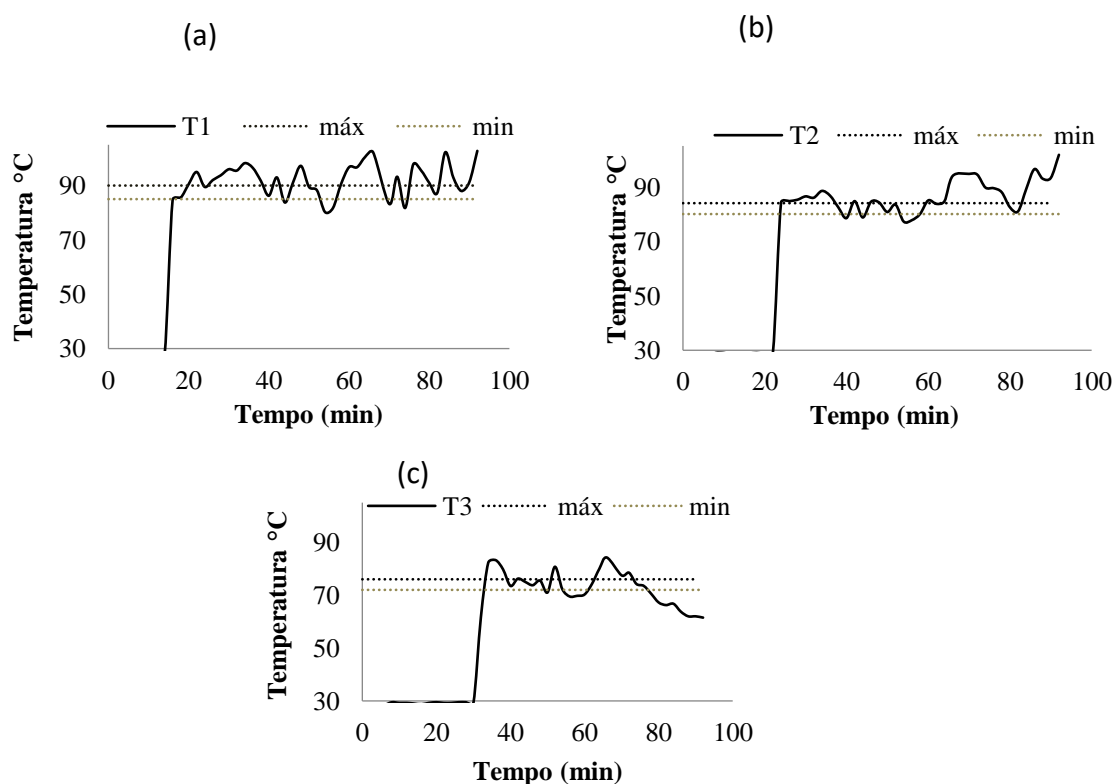


Figura 5.5: Temperatura das colunas (a) 1 (b) 2 (c)3

#### 5.3.4 Experimento 2

Com o intuito de aprimorar o funcionamento da planta, foram instaladas válvulas de controle manual para reduzir a vazão das bombas (Figura 5.6). Adicionalmente, foi realizada uma integração entre o código C utilizado para monitorar os sensores e um código em Python. Essa integração possibilitou a implementação de lógicas de controle automático para manipular as vazões das bombas, com o propósito de otimizar o sistema de resfriamento das colunas, para garantir um controle preciso das temperaturas.



Figura 5.6: Instalação de válvulas manuais

Dessa forma, após a implementação das modificações, um segundo experimento foi realizado. Nesse caso, foi utilizado como estratégia de *startup* inicial, o uso de líquido no refeedor e nos vasos 1 e 2. Essa estratégia foi adotada para assegurar que o sistema de refluxo se mantivesse operacional ao longo de todo o experimento. Diversos problemas foram identificados durante o experimento, sendo que, o maior deles, estava atrelado ao controle, o qual atuou de forma muito drástica e, devido a isso e ao fato de que o ebulidor não foi desligado em nenhum momento, não se conseguiu manter as temperaturas desejadas. Esse comportamento é observado na Figura 5.7, em que T0, T1, T2 e T3, representam a temperatura do refeedor e das colunas 1, 2 e 3, respectivamente. Além disso, a válvula 2 não funcionou corretamente, permitindo a passagem do líquido de forma excessiva, semelhante ao comportamento observado nos experimentos sem as válvulas, ou seja, quando a bomba era ligada, uma grande quantidade de líquido era liberada de uma só vez, resultando em uma redução drástica na T2, que não podia ser mantida por um período prolongado. Após cerca de 56 min de experimento, foi realizado um ajuste manual na abertura da válvula 1 onde a T1 e T2 conseguiram se aproximar dos seus *setpoints*. Em relação a T3, devido ao vaso 3 não possuir líquido inicialmente, não foi possível efetuar o resfriamento da coluna 3. Dessa forma, observou-se que uma solução viável para o controle das temperaturas, seria a substituição do controle automático das bombas pelo controle automático da abertura das válvulas. Foram encontrados teores de etanol mais elevados comparado ao Experimento 1, sendo que nos vasos 1, 2 e 3 foram recolhidos, 53,13 % v.v<sup>-1</sup>, 89,55 % v.v<sup>-1</sup> e 93,33 % v.v<sup>-1</sup> de etanol, respectivamente, restando somente 1,4 % v.v<sup>-1</sup> de etanol no refeedor. Os volumes de etanol em cada vaso foram de 45,75 mL, 127,16 mL e 74,66 mL nos vasos 1, 2 e 3, respectivamente, com 21,82 mL remanescendo no refeedor. Nesse contexto, percebe-se uma recuperação de cerca de 89,66 % do etanol inicial nos vasos concentrados, levando-se em conta a separação que ocorreu nas três colunas. No experimento 1, essa recuperação ficou em torno de 64,10 %.

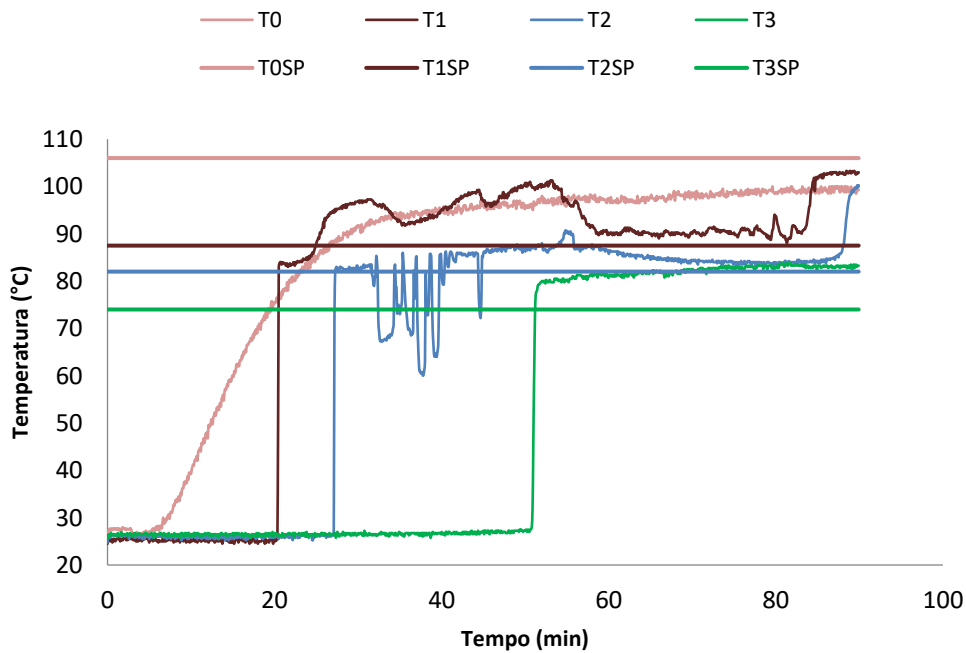


Figura 5.7: Temperaturas das colunas em função do tempo, com seus respectivos sets points.

### 5.3.5 Experimento 3

A Figura 5.8 apresenta o comportamento das temperaturas das colunas 1, 2 e 3 em função do tempo. Durante este experimento, também foram coletados dados de abertura de válvulas e, através de ajustes nas células de carga, a massa foi registrada ao longo do tempo. O comportamento das válvulas e das massas é apresentado na Figura 5.9 (a) e (b), respectivamente.

À medida que a mistura evapora, as temperaturas das colunas 1, 2 e 3 (T1, T2 e T3) aumentam lentamente, reduzindo a massa do refeedor (M0) e aumentando a massa dos vasos 1 (M1), 2 (M2) e 3 (M3) devido à condensação. Esse comportamento é observado até aproximadamente 46 minutos, conforme ilustrado na Figura 5.9(b).

Na Figura 5.9 (a) observa-se que os controles (CV1, CV2 e CV3) são acionados apenas após todas as colunas atingirem o primeiro set point, por volta dos 46,3 minutos. Essa estratégia foi adotada para permitir o acúmulo de líquido no vaso 3. No entanto, apesar do aumento da abertura das válvulas para retorno do líquido às colunas, a T3 permaneceu constante, pois não havia líquido suficiente para realizar o refluxo. A temperatura T2 apresentou uma redução entre 48 e 64 minutos, mas ainda assim permaneceu ligeiramente acima do set point desejado. Em relação à T1, o controle CV1 começou a atuar com uma abertura mais baixa do que os demais, devido à proximidade de T1 com o ponto de ajuste desejado. No entanto, houve um aumento gradual da abertura para manter essa proximidade.

Quanto à massa no refeedor (M0), após a redução inicial, estabiliza-se, evidenciando que um equilíbrio entre as entradas e saídas de líquido no sistema foi atingido. A massa no vaso 1 (M1) apresentou redução após o acionamento de CV1, devido ao aumento crescente de abertura. A massa no vaso 2 (M2) apresentou uma leve queda.

Em 64,9 minutos, o sistema ajustou um novo *set point* e, em seguida, as três válvulas reduziram o fluxo de líquido, uma vez que as temperaturas estavam abaixo do *set point* desejado. A T3 estabilizou pouco abaixo do *set point* e permaneceu constante mesmo após o desligamento de CV3 ao final do processo, indicando uma composição estável. A partir desse momento, observou-se um aumento gradual na M3. T2 atingiu o *set point* em 72 minutos e T1 em 67 minutos, mantendo-se assim até aproximadamente 90 minutos. A CV1 apresentou uma abertura oscilante e crescente devido à necessidade de manter a temperatura desejada, o que pode ter ocasionado a diminuição de M1. Isso também pode ter sido influenciado pela menor abertura de CV2, resultando em menos líquido retornando à coluna 2, que poderia levar ao acúmulo no vaso 1. CV2 mostrou-se mais estável em manter o *set point* de T2, devido ao menor *set point* de T2 em comparação com T3, resultando em um aumento constante na condensação no vaso 2 e, conseqüentemente, no aumento de M2.

Devido ao aumento da abertura da válvula CV1, T1 diminuiu, ficando abaixo do *set point* aos 90,5 min. No entanto, subiu novamente aos 97 min devido à resposta brusca de CV1. A partir desse momento, a temperatura não conseguiu retornar ao *set point*, permanecendo acima, o que indica a chegada de água nessa coluna. Na T2, ocorreu um súbito aumento, mas a atuação do controle foi eficiente, visto que em seguida CV2 aumentou a abertura, retornando ao *set point*. Aos 106 min, o controle iniciou o desligamento gradual, começando por CV3, seguido por CV2 aos 109 minutos e por CV1 aos 113 minutos. Nesses pontos exceto por T3, T1 e T2 aumentaram, indicando a eficiência da ação do controle e sua capacidade de resposta.

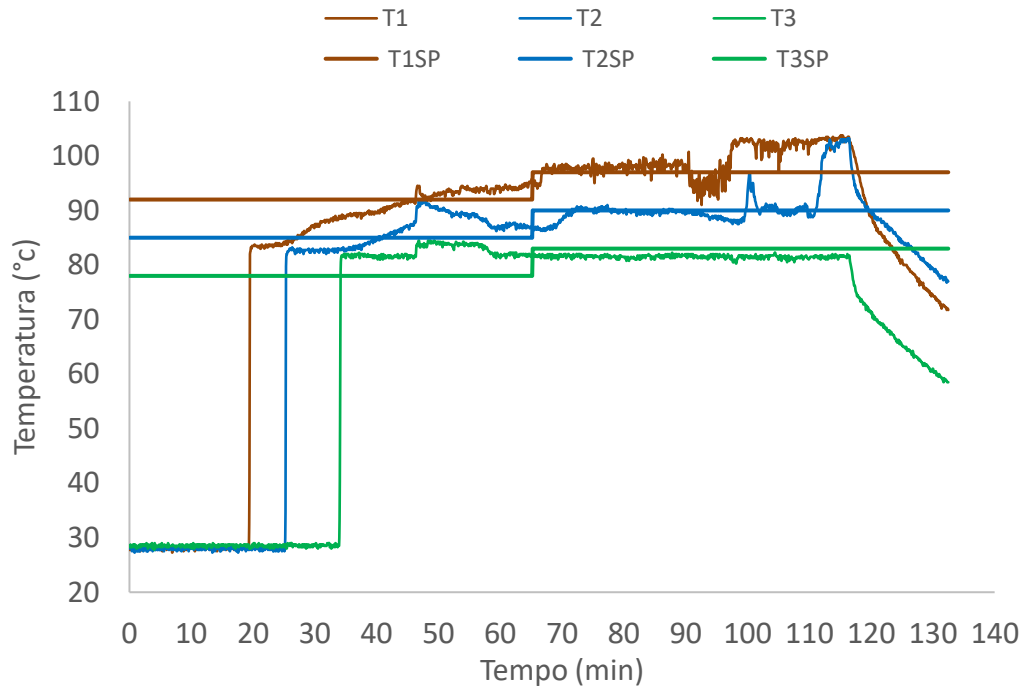


Figura 5.8: Temperaturas das colunas em função do tempo, com seus respectivos *set points*

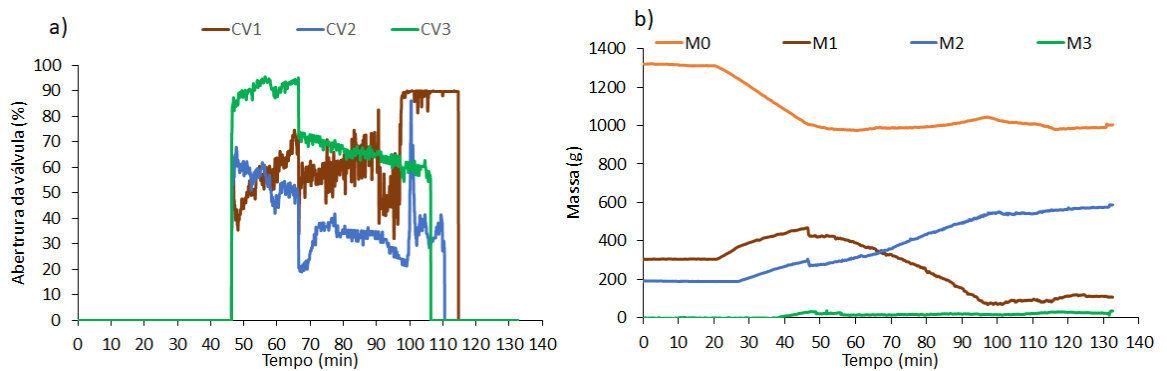


Figura 5.9: (a) Abertura das válvulas 1, 2 e 3 em função do tempo e (b) massa do refeedor e dos vasos 1, 2 e 3 ao longo do tempo.

Nesse experimento, com base nas modificações realizadas, foi verificada uma melhora significativa com a troca do controle para manipulação das válvulas, além da ação integral do controlador para atingir as temperaturas desejadas. Foram encontrados teores de etanol de 0,44 %, 15,81 %, 71,71 % e 94,14 % v.v<sup>-1</sup> para o refeedor e os vasos 1, 2 e 3, respectivamente. Em relação aos volumes de etanol, como evidenciado pela massa total acumulada na Figura 5.9 (b), os volumes foram significativamente maiores no vaso 2, com 473,29 mL. No vaso 1 e 3, foram acumulados 18,02 mL e 51,78 mL, respectivamente. No refeedor, o volume foi significativamente mais baixo com apenas 4,31 mL. A recuperação de etanol, considerando a separação nas três colunas, foi de 88,49 %, próxima ao valor encontrado no experimento 2.

É interessante comentar que, independentemente da composição inicial (14,59 % v.v<sup>-1</sup> no experimento 2 e 30,49 % v.v<sup>-1</sup> no experimento 3), o vaso 2 apresentou a maior quantidade de etanol acumulado. O último vaso sempre apresentou concentrações superiores a 90 % v.v<sup>-1</sup>, indicando uma alta eficiência na concentração de etanol nos vasos finais.

Com base nas concentrações desejadas, 20, 40 e 77 % v.v<sup>-1</sup>, nos vasos 1, 2 e 3. A concentração no Vaso 1 foi menor (15,81 % v.v<sup>-1</sup>) que a desejada. Isso indica que, apesar das temperaturas setadas terem sido atingidas, no final do processo houve um aumento da temperatura T1 o que pode ter levado a diminuição dessa concentração. A concentração obtida no vaso 2 e no 3 foi significativamente maior (71,71 e 94,14 % v.v<sup>-1</sup>) que a desejada. Isso sugere que o processo de destilação foi mais eficiente nestes vasos, isso pode ter ocorrido devido ao maior refluxo, permitindo a separação de etanol de maneira mais concentrada do que o esperado. Além disso, as temperaturas setadas foram baseadas no diagrama de equilíbrio (1 atm), no entanto, os valores experimentais podem variar e ajustes como o aumento das temperaturas podem ser necessários para compensar essas diferenças e alcançar as concentrações desejadas. Vale ressaltar que a concentração de etanol obtida no vaso 3 (94,14% v.v<sup>-1</sup>) é próxima do teor do Etanol Hidratado Combustível (94,5% v.v<sup>-1</sup>) especificado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2015).

De acordo com a escala TRL (Technology Readiness Level), que classifica o nível de maturidade de desenvolvimento de projetos de 1 a 9, este projeto está atualmente no nível TRL 4. Isso indica que foram realizados testes iniciais para validar componentes ou arranjos experimentais básicos em ambiente de laboratório (Embrapa, 2018).

## **5.4 Conclusões**

O objetivo principal do trabalho foi alcançado ao construir uma unidade de destilação em múltiplos vasos com um investimento de apenas R\$ 3.359,40. Os testes preliminares demonstraram resultados promissores, alcançando concentrações superiores a 90 % v.v<sup>-1</sup> de etanol na separação de etanol e água. Ao longo do projeto, várias melhorias foram implementadas, incluindo ajustes na estratégia do sistema para um controle proporcional e integral, que se mostrou eficiente na manutenção das temperaturas próximas aos *set points* através da manipulação das válvulas. Os resultados obtidos indicam que esta planta possui potencial de aplicação na indústria devido à sua flexibilidade na produção de diferentes produtos. No entanto, para garantir a obtenção dos produtos desejados, é crucial um controle preciso não apenas das temperaturas, mas também dos fluxos de refluxo para alcançar as concentrações e quantidades desejadas no processo de destilação. Considerando que as células de carga foram validadas para monitorar as massas nos vasos, uma sugestão para trabalhos futuros é implementar um balanço de massa dos vasos, integrado ao controle de temperatura existente. Isso ajudará a melhorar o controle do refluxo e a alcançar composições mais precisas nos produtos finais da destilação. Essa sugestão ajuda a garantir que sempre haja líquido suficiente no vaso 3 para permitir o refluxo necessário na coluna de destilação.

## 5.5 Referências

BALL, S.; BULLOCK, S.; LLOYD, L.; MAPP, K.; EWEN, A. Analysis of carbohydrates, alcohols, and organic acids by ion-exchange chromatography - Agilent Hi-Plex Columns Applications Compendium. **Agilent Technologies**, 2011.

DESIKAN, B.; KRISHNA, P.; SANKAR RAO, C. Simultaneous separation of ternary mixture using modified dual compression middle vessel batch distillation column: Control and dynamic optimization. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 131, p. 104206, fev. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104206>>.

EMBRAPA, Escala de maturidade tecnológica TRL/MRL. 2018. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/escala-dos-niveis-de-maturidade-tecnologica-trl-mrl>>.

HAZWANI, S. N.; HISYAM, A.; AZIZ, B. A. Modelling and simulation of multi-vessel batch distillation column. **Chemical Engineering Transactions**, v. 56, p. 1135–1140, 2017.

KAO, Y. L.; FIEG, G.; WARD, J. D. Closed Operation of Multivessel Batch Reactive Distillation Processes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 13, p. 3655–3670, 2017.

MUJTABA, I. M. **Batch Distillation**. Published by Imperial College Press and distributed by World Scientific Publishing CO., 2004. v. 3

TANG, K.; BAI, P.; LI, G. Total reflux operation of Multivessel batch distillation for separation of binary mixtures. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 6, p. 622–627, 2014. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541\(14\)60096-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541(14)60096-3)>.

WITTGENS, B.; SKOGESTAD, S. Multivessel batch distillation - experimental verification. **Institution of Chemical Engineers Symposium Series**, v. 43, n. 142 pt 1, p. 239–248, 1997.

WITTGENS, B.; SKOGESTAD, S. Multivessel Batch Distillation - Potential Energy Savings. **IFAC Proceedings Volumes**, v. 31, n. 11, p. 493–498, 1998. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1474-6670\(17\)44975-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1474-6670(17)44975-5)>.

VENTURINI WGF, **Bebidas alcoólicas: ciência e tecnologia**. São Paulo: Editora Blucher, 2016.



## **Parte II: Rota termoquímica e seus produtos**

## Capítulo 6 – Exploring the biorefinery potential of sweet potato crop residues through torrefaction and pyrolysis: processing of leaves, stems, and peel

Autores: Débora Gonçalves Carvalho, Júlia Nicolao Piacentini, Luciane Ferreira Trierweiler, Jorge Otávio Trierweiler

### Highlights

- Torrefaction pre-treatment increases biochar yield, reduces bio-oil and gas.
- Bio-oils tend towards basicity with increasing temperature.
- Phenols dominate organic fraction; torrefaction reduces alcohol and increases hydrocarbons.
- Potential for deriving chemical inputs from sweet potato waste.
- Optimal process conditions are crucial for desired products.

Neste artigo, foi realizada a caracterização dos produtos obtidos a partir da pirólise e torrefação de cascas, folhas e caules de batata-doce, além da avaliação do impacto do pré-tratamento por torrefação nos produtos da pirólise. Este artigo está publicado no periódico *Biomass and Bioenergy*, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107293>.

**ABSTRACT<sup>4</sup>**

The utilization of neglected agro-industrial waste is essential for mitigating environmental impacts. This study aims to characterize the products of using sweet potato peels, leaves and stems via pyrolysis and torrefaction techniques. Additionally, the study examined the impact of the torrefaction pre-treatment on pyrolysis products. Solid, liquid, and gaseous products were characterized. Results indicated that torrefaction pre-treatment increased biochar yield but diminished bio-oil and gas yields. Thermal treatments had minimal impact on the specific surface area of formed solids and biochars. Bio-oils showed a proclivity towards basicity with increasing temperature. Phenols predominated in the organic fraction of bio-oils, with torrefaction pre-treatment resulting in reduced alcohol and increased hydrocarbon concentration. Gas composition revealed elevated CO<sub>2</sub> levels during torrefaction, while torrefaction pre-treatment amplified CH<sub>4</sub> concentration. These findings suggest potential for extracting chemical inputs like phenolic resins and biocides from sweet potato waste bio-oils, though further treatments are required for effective solid adsorption.

**Keywords:** Pyrolysis, torrefaction, leaves, stems, peel, sweet potato, waste

---

<sup>4</sup> Publicado no periódico Biomass and Bioenergy  
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107293>

## Capítulo 7 – Assessment of the Antibacterial Potential of Derived Bio-Oil of Sweet Potato Leaf and Stem

Autores: Débora Gonçalves Carvalho, Gertrudes Corção, Luciane Ferreira Trierweiler, Jorge Otávio Trierweiler

### Highlights

- Bio-oils from sweet potato waste are antimicrobial agents
- Aqueous bio-oil showed MICs of 1.56-6.25% v.v<sup>-1</sup>.
- MBC values ranged from 6.25-25% v.v<sup>-1</sup> against studied bacteria.
- Aqueous fractions are predominantly composed of acetic acid.
- Organic fractions had lower MICs due to complex composition.
- Further research is needed to understand bio-oil mechanisms and optimize use.

Neste trabalho foi investigado o potencial antibacteriano das frações aquosas e orgânicas dos bio-óleos obtidos de folhas e caules de batata-doce. Este artigo está em processo de submissão (consulta em <http://lattes.cnpq.br/3424586991936957>).

**ABSTRACT<sup>5</sup>**

The development of sustainable solutions to address microbial resistance is increasingly necessary. This study investigated the antibacterial potential of bio-oil derived from sweet potato leaf and stem residues obtained through slow pyrolysis at 550 °C. The aqueous and organic fractions were separated and analyzed for composition by HPLC and GC-MS. The antibacterial activity was verified through dilution in microplates. The aqueous fractions of stem bio-oil (AFBO-S) exhibited lower Minimum Inhibitory Concentrations (MICs), ranging from 1.56-3.13 % v.v<sup>-1</sup>, while the aqueous fraction of leaf bio-oil (AFBO-L) showed MICs of 3.13-6.25 % v.v<sup>-1</sup>. Regarding the Minimum Bactericidal Concentration (MBC), values ranged from 6.25-25 % v.v<sup>-1</sup> against *Enterobacter cloacae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Achromobacter insolitus*, and *Bacillus cereus*. The aqueous fractions, predominantly composed of acetic acid, demonstrated bactericidal effects for all studied bacteria for AFBO-L and bacteriostatic effects for *P. aeruginosa* for AFBO-S. This suggests that the antibacterial activity of aqueous fractions could be attributed to acetic acid and possible synergistic effects between organic compounds present in low concentrations; for AFBO-S, this synergy includes the acidity presented by the bio-oil. The organic fraction of the stem (OFBO-S) was more effective against *E. cloacae* and *A. insolitus*. Despite containing fewer phenols, the organic fraction of the leaf (OFBO-L) exhibited similar MICs to OFBO-S for *P. aeruginosa*, indicating the potential role of nitrogenous compounds and combined effects with other compounds.

**Keywords:** Bio-oil, Pyrolysis, Sweet potato, Antimicrobial activity, Acetic acid, Phenolic compounds

---

<sup>5</sup> Artigo em vias de submissão

## Capítulo 8 – Evaluation of Ultrasound and Steam Activated Biochar Derived from Sweet Potato Waste for Caffeine Adsorption

Autores: Débora Gonçalves Carvalho, Lucas Manique Raymundo, Luciane Ferreira Trierweiler, Jorge Otávio Trierweiler

### Highlights

- Vapor-activated biochars effectively remove caffeine
- pH-insensitive vapor biochars, ideal for industrial applications.
- Ultrasound can increase specific surface area
- Sips and Freundlich models indicate a heterogeneous biochar-caffeine system.
- Valorization of agro-industrial waste through biochar

Neste trabalho, foi avaliado o potencial de tratamentos físicos, como vapor e ultrassom, para ativação de biochar produzido a partir de folha e caule de batata-doce, e sua capacidade de adsorção de cafeína, em diferentes condições de pH e dosagem. Este artigo está em processo de submissão (consulta em <http://lattes.cnpq.br/3424586991936957>).

**ABSTRACT<sup>6</sup>**

The growing concern over emerging contaminants in water bodies, combined with the rising volume of improperly managed agro-industrial waste, demands for effective and sustainable solutions. In response to these challenges, sweet potato leaf and stem residues have emerged as promising materials for addressing water contamination. This study aimed to produce and activate biochars from these biomasses using physical processes such as steam and ultrasound. Steam activation was performed with a mass ratio of steam to biochar of 1.5:1 for 60 minutes at 700 °C. Ultrasonic activation processes have been optimized within 30 minutes. Caffeine adsorption studies were carried out at different pH ranges (2.5-10.5) and dosages (10-35 g L<sup>-1</sup>); for ultrasound-activated biochar, evaluation of kinetic and isothermal models were also investigated. Steam-activated biochars had the largest surface areas, exceeding 462 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. The ideal conditions for ultrasound-activated biochars were pH 2.5 and dosages of 20 g L<sup>-1</sup> for stem biochar and 30 g L<sup>-1</sup> for leaf biochar. Steam-activated biochars demonstrated no significant influence of pH. The Elovich and pseudo-second-order models presented the best kinetic fits, while the Sips and Freundlich models were the most suitable for isotherms. Based on the Sips model, the biochars SB-SA, LB-SA, SB-UA-30, and LB-UA exhibited caffeine adsorption capacities 200 mg g<sup>-1</sup>, 136.61 mg g<sup>-1</sup>, 3.65 mg g<sup>-1</sup> and 2.5 mg g<sup>-1</sup>, respectively.

**Keywords:** Biochar, sweet potato, steam activation, ultrasound activation, caffeine adsorption, emerging contaminants

---

<sup>6</sup> Artigo em vias de submissão

## Capítulo 9 – Considerações Finais

### 9.1 Conclusões

Este trabalho explorou de forma abrangente os resíduos de batata-doce, focando em processos de fermentação e técnicas de torrefação e pirólise. Os Capítulos 3, 4 e 5 desta tese são pertinentes à agregação de valor dos resíduos de raízes de batata-doce, enquanto os capítulos 6, 7 e 8 são associados aos resíduos de processamento, como cascas, e resíduos agrícolas, como folhas e caules.

O Capítulo 3 investigou a viabilidade da hidrólise e fermentação simultâneas em condições de temperatura reduzida para a produção de etanol a partir de batata-doce. Os resultados destacaram que temperaturas intermediárias favorecem tanto a atividade enzimática quanto a fermentação pela levedura, resultando em rendimentos de fermentação de 80 % em um período de 32 horas de processo. A melhor estratégia foi observada ao adicionar alfa-amilase antes do resfriamento da batata-doce, reduzindo o tempo de processo em 8,6 horas. Essa estratégia não apenas aumentou a eficiência do processo, mas também mostrou potencial para reduzir os custos energéticos associados à produção de etanol.

No Capítulo 4, foi realizada uma análise econômica da produção de uma bebida destilada utilizando resíduos de batata-doce, avaliando dois métodos de hidrólise. Os resultados demonstraram que o processo de hidrólise enzimática é a opção mais vantajosa para a implementação de uma microusina. Em contraste, a hidrólise ácida mostrou-se menos eficiente, com custos de produção elevados devido ao baixo rendimento de reação. Além disso, do ponto de vista operacional, o processo enzimático se destaca pela praticidade, uma vez que permite a realização simultânea das etapas de hidrólise e fermentação. A análise de sensibilidade do projeto revelou que variáveis como o custo da embalagem, o preço de venda da bebida, a fração volumétrica final do destilado e a taxa de imposto são cruciais para maximizar a viabilidade econômica. A possibilidade de reciclagem de enzimas pode aumentar a vantagem econômica do processo enzimático.



Este estudo avaliou a produção de 1000 litros de destilado por dia, optando por unidades de pequena escala, alinhadas com o modelo de biorrefinaria descentralizada. Este modelo permite que as unidades de produção fiquem próximas às fontes de resíduos, favorecendo a distribuição de renda local para os agricultores. No entanto, para garantir benefícios ambientais a longo prazo e assegurar a sustentabilidade dos projetos, são necessárias mais pesquisas, como Avaliações do Ciclo de Vida (ACV).

O Capítulo 5 apresentou a construção de uma planta de destilação em múltiplos vasos. O desenvolvimento deste trabalho baseou-se na observação do comportamento da planta e no seu aprimoramento. Resultados promissores foram alcançados para o controle de temperatura através da manipulação das vazões das válvulas. A flexibilidade da planta na produção simultânea de diferentes produtos com teores alcoólicos variados sugere seu potencial para aplicações industriais futuras. Para melhorar ainda mais o controle, sugere-se incorporar o balanço de massa dos vasos para otimizar o refluxo das colunas.

O Capítulo 6 teve como objetivo avaliar a pirólise e o impacto do pré-tratamento de torrefação nos produtos de pirólise das folhas, caules e cascas de batata-doce. Os resultados destacaram a importância da seleção criteriosa dos pré-tratamentos para otimizar a obtenção dos produtos desejados. Enquanto a torrefação maximizou a produção de sólidos, a pirólise favoreceu a produção de bio-óleo e gás. O pré-tratamento de torrefação aumentou o rendimento de biochar e melhorou a qualidade dos líquidos e gases, resultando na redução do teor de álcool e aumento da concentração de hidrocarbonetos nos líquidos. Observou-se também uma tendência à basicidade dos bio-óleos com o aumento da temperatura do processo, o que facilita seu armazenamento. Embora os bio-óleos tenham apresentado composições distintas, indicando potenciais aplicações variadas — como compostos nitrogenados nos bio-óleos das folhas e cetonas nos bio-óleos das cascas — os fenóis foram os compostos predominantes em todas as amostras, principalmente nos bio-óleos do caule, sugerindo potencial para a produção de resinas fenólicas, biocidas e extração de diferentes moléculas químicas. Os biochars não apresentaram áreas superficiais significativas para aplicação como adsorventes, necessitando de ativação para melhorar sua eficiência. Assim como no processo de fermentação das raízes de batata-doce, unidades descentralizadas de pequeno porte poderiam ser implementadas para a técnica de pirólise. No entanto, dependendo da utilização futura dos produtos — bio-óleo, gás ou biochar —, as biomassas poderiam ser processadas de forma conjunta para maior praticidade.

Nos Capítulos 7 e 8 buscou-se investigar uma possível aplicação para os produtos líquidos e sólidos de pirólise. No Capítulo 7 foram analisadas as propriedades antibacterianas das fases orgânicas e aquosas dos bio-óleos obtidos de folhas e caules. As frações aquosas do bio-óleo do caule apresentaram menores concentrações inibitórias mínimas (MICs), no entanto, a fração aquosa das folhas demonstrou efeito bactericida para todas as bactérias estudadas. Estes resultados sugerem que a atividade antibacteriana pode ser atribuída ao ácido acético e aos possíveis efeitos sinérgicos entre compostos orgânicos presentes em baixas concentrações. A fração orgânica do caule apresentou atividade contra todas as bactérias com concentrações inibitórias menores que as frações aquosas, devido à sua composição complexa rica em fenóis, hidrocarbonetos e álcoois. Apesar de conter menos fenóis, a fração orgânica das folhas mostrou inibição contra

*Pseudomonas aeruginosa*, indicando que compostos presentes apenas nas folhas podem ter efeitos combinados. No entanto, as concentrações estudadas para os bio-óleos orgânicos não foram suficientes para determinar efeitos bacteriostáticos e bactericidas de forma conclusiva.

O Capítulo 8 teve como objetivo investigar o uso de biochar ativado para a remoção de cafeína, utilizando processos de ativação física devido ao menor impacto ambiental em comparação com agentes químicos. A ativação a vapor resultou em biochar com características superiores para estudos de adsorção, mostrando potencial competitivo em relação a outros materiais adsorventes. Por outro lado, o biochar ativado por ultrassom demonstrou ser influenciado pelo pH da solução, exigindo concentrações mais altas para alcançar eficiências de remoção de cafeína comparáveis às do biochar ativado a vapor. Os modelos cinéticos Elovich e pseudo-segunda ordem apresentaram os melhores ajustes para descrever os processos de adsorção, enquanto os modelos de isoterma Sips e Freundlich foram os mais adequados para caracterizar a relação adsorvente-solutos. As capacidades de adsorção foram de 200 mg g<sup>-1</sup>, 136,61 mg g<sup>-1</sup>, 3,65 mg g<sup>-1</sup> e 2,5 mg g<sup>-1</sup> para SB-SA, LB-SA, SB-UA-30 e LB-UA-30, respectivamente. Em relação ao uso subsequente do biochar, é necessário realizar estudos sobre sua regeneração para avaliar possíveis reutilizações e determinar a disposição final. Dependendo do nível de contaminação, o biochar pode ser reaproveitado, por exemplo, como um melhorador de solo.

Ao longo desta pesquisa, foi evidenciado que os resíduos de batata-doce podem gerar diferentes produtos de valor agregado através de técnicas bioquímicas e termoquímicas. A contribuição deste trabalho está no aprimoramento dos métodos de obtenção de etanol tanto na etapa de fermentação quanto na destilação. Além disso, realizou-se as primeiras caracterizações abrangentes do efeito da torrefação e pirólise desses resíduos, e aplicações promissoras dos produtos gerados, ainda não explorados na literatura. O aproveitamento adequado desses resíduos contribui significativamente para a redução de emissões de gases de efeito estufa, alinhando-se aos esforços globais de mitigação das mudanças climáticas e redução dos impactos ambientais. Ao valorizar esses resíduos, é possível também reduzir o volume que seria destinado a aterros, prolongando a vida útil desses locais, que frequentemente são utilizados para descarte, e diminuindo a necessidade de criação de novos espaços. A implementação do conceito de biorrefinarias descentralizadas, também permite reduzir os custos de transporte e as emissões de CO<sub>2</sub>, beneficiando economicamente os agricultores locais. Dessa forma, este trabalho contribui significativamente para a valorização dos resíduos de batata-doce, alinhando-se aos objetivos de desenvolvimento sustentável e oferecendo soluções potenciais para a mitigação dos impactos ambientais.

## 9.2 Sugestões de trabalhos futuros

Para dar continuidade a esta pesquisa, sugerem-se as seguintes investigações:

- Investigar diferentes enzimas para a redução de viscosidade nos processos de hidrólise enzimática e explorar mais a fundo diferentes condições de hidrólise ácida da batata-doce.
- Realizar experimentos de hidrólise e fermentação em maior escala e destilar o fermentado utilizando a planta de destilação em múltiplos vasos.
- Realizar análises sensoriais das bebidas produzidas por hidrólise enzimática e ácida.
- Realizar análises de ciclo de vida dos processos de fermentação e pirólise.
- Na planta de destilação em múltiplos vasos, estudar a troca de recheio das colunas e diferentes métodos de inicialização, implementar o balanço de massa no controle e melhorar o isolamento da planta, como nas mangueiras.
- Explorar outros modos de ativação do biochar como investigação da sonda de ultrassom.
- Analisar o desempenho dos biochars ativados em matrizes aquosas reais e investigar técnicas para regeneração e reutilização desses materiais.
- Investigar outras aplicações dos biochars, como fertilizante, e explorar o uso do bio-óleo como inseticida e bactericida na agricultura.