

## Artigo

**Estudo da Hidrólise Ácida da *Cyperus esculentus* para Produção de Etanol****Oliveira, D. S.; Furstenberger C. B.; Boava M. S.; Turcatel, G. J. A.; Maia, G. A. R.;**\* Rodrigues, P. R. P.

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (6), no prelo. Data de publicação na Web: 13 de setembro de 2017

<http://rvq.sbq.org.br>**Study of *Cyperus esculentus* Acid Hydrolysis for Ethanol Production**

**Abstract:** Ethanol production is growing annually. However, as a negative aspect of this growth occurs a competition between the production of alcohol and food. Among the alternatives for the production of ethanol, the *Cyperus esculentus* presents approximately 32% of starch. The starch must undergo the hydrolysis process, in which the breaking of the polymer chains of the starch occurs and thus the formation of reducing sugars. In this work, the hydrolysis of the starch present in *Cyperus esculentus* through the phosphoric acid pathway was performed. To evaluate the best hydrolysis condition with phosphoric acid, the experimental design 2<sup>2</sup>. The variables used were the temperature and reaction time. The best response obtained was the temperature of 110 °C with a time of 120 minutes, producing 0.195 mg.L<sup>-1</sup> of reducing sugar and 76.80% of ethanol content. Regarding the kinetic study, a new test was carried out using the temperatures of 70, 90 and 110 °C with a time of 120 minutes to discover the reaction order and the ionization constant. The values of k found for hydrolysis using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> with first order kinetics were: k<sub>70</sub> = 0.0271; k<sub>90</sub> = 0.0225 and k<sub>110</sub> = 0.0220 min<sup>-1</sup>, therefore k<sub>70</sub> > k<sub>90</sub> > k<sub>110</sub> indicating that the reaction was slower at the temperature of 110 °C.

**Keywords:** Biofuel; Bioenergy; Ethanol; *Cyperus esculentus*.

**Resumo**

A produção de etanol está crescendo anualmente. No entanto, como aspecto negativo deste crescimento ocorre uma competição entre a produção de álcool e de alimentos. Dentre as alternativas para a produção de etanol, a *Cyperus esculentus* apresenta aproximadamente 32% de amido. O amido deve passar pelo processo de hidrólise, em que ocorre a quebra das cadeias poliméricas do amido e assim a formação de açúcares redutores. Neste trabalho, foi realizada a hidrólise do amido presente na *Cyperus esculentus* pela via ácido fosfórico. Para avaliar a melhor condição de hidrólise com ácido fosfórico, empregou-se o delineamento experimental 2<sup>2</sup>. As variáveis utilizadas foram a temperatura e o tempo de reação. A melhor resposta obtida foi em uma temperatura de 110 °C e tempo de 120 minutos, produzindo 0,195 mg.L<sup>-1</sup> de açúcar redutor e 76,80%(° GL) de etanol. Em relação ao estudo cinético, foi efetuado um novo ensaio usando as temperaturas de 70, 90 e 110 °C com um tempo de 120 minutos, para descobrir a ordem de reação e a constante de ionização. Os valores de k encontrados para hidrólise via ácido fosfórico com cinética de primeira ordem foram: k<sub>70</sub>= 0,0271; k<sub>90</sub>= 0,0225 e k<sub>110</sub>= 0,0220 min<sup>-1</sup>, sendo assim k<sub>70</sub>>k<sub>90</sub>>k<sub>110</sub> indicando que a reação foi mais lenta na temperatura de 110 °C.

**Palavras-chave:** Biocombustível; Bioenergia; Etanol; *Cyperus esculentus*.

\* Universidade Estadual do Centro Oeste, Departamento de Química, Rua Simeão Camargo Varela de Sá, n°03, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

 [guilherme.arielo@gmail.com](mailto:guilherme.arielo@gmail.com)

DOI:

## Estudo da Hidrólise Ácida da *Cyperus esculentus* para Produção de Etanol

Douglas S. de Oliveira,<sup>a</sup> Marina S. Boava,<sup>a</sup> Cynthia Beatriz Furstenberger,<sup>b</sup> Guilherme José A. Turcatel,<sup>a</sup> Guilherme Arielo R. Maia,<sup>a,\*</sup> Paulo Rogério P. Rodrigues<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Universidade Estadual do Centro Oeste, Laboratório do Grupo de Pesquisa em Eletroquímica – GPEL<sup>®</sup>, Departamento de Química, Rua Simeão Camargo Varela de Sá, n° 03, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

<sup>b</sup> Universidade Estadual do Centro Oeste, Departamento de Biologia, Rua Simeão Camargo Varela de Sá, n° 03, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

\* [guilherme.arielo@gmail.com](mailto:guilherme.arielo@gmail.com)

*Recebido em 26 de maio de 2017. Aceito para publicação em 6 de junho de 2017*

### 1. Introdução

### 2. Materiais e Métodos

- 2.1. Colheita e preparo dos tubérculos da planta *Cyperus esculentus*
- 2.2. Hidrólise ácida com o catalisador ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)
- 2.3. Delineamento experimental
- 2.4. Estudo cinético
- 2.5. Espectroscopia de infravermelho (IV)

### 3. Resultados e Discussão

- 3.1. Análises físico-químicas da farinha dos tubérculos da Ce
- 3.2. Determinação da melhor concentração do ácido
- 3.3. Delineamento experimental
- 3.4. Estudo cinético da formação de (AR) via hidrólise ácida
- 3.5. Espectroscopia de infravermelho (IV)

### 4. Conclusões

## 1. Introdução

A produção e o uso do etanol se tornaram indispensáveis e a resolução da ANP, pela Lei n° 30, de 29.6.2015 – DOU 30.6.2015 colocou em vigor o aumento do teor de etanol na

gasolina para 24-26 % (v/v).<sup>1</sup> Esta norma incentiva a produção de álcool e atende ao fator ambiental, colaborando com a diminuição dos gases causadores do efeito estufa.

Os investimentos em biocombustíveis estão crescendo no cenário da matriz

mundial energética e o etanol combustível vem ganhando importante destaque.<sup>2-5</sup> No entanto, esta elevação na produção tem como consequência a competição na cadeia alimentar, atribuída pelo aumento dos preços das matérias-primas que são utilizadas para as duas funções.<sup>6</sup>

Uma alternativa para produzir etanol sem interferir no valor comercial dos alimentos é utilizar como matéria-prima os tubérculos da planta *Cyperus esculentus* (Ce). Nativa da América do Norte e da Eurásia, encontrada nos cinco continentes em regiões tropicais com nomes popularmente conhecidos como tiririca, tiririca amarela, tiririca-mansa, três-quinhas, junquinho, junça, chufa, entre outras. Com relação a sua morfologia é enquadrada no grupo das plantas herbáceas com desenvolvimento completo podendo alcançar o porte de 40-60 cm. O tubérculo da Ce pode ter de 1 a 2 cm de diâmetro com quantidades nutricionais de 25 a 30% de amido, 12 a 30% de sacarose e aproximadamente 30% de ácidos graxos. A vantagem desta planta é não ser explorada como fonte alimentícia.<sup>5,7-9</sup> A hidrólise dos tubérculos por rotas química e/ou enzimática originam a formação de carboidratos fermentáveis que podem ser convertidos por leveduras em biocombustível, tornando-se uma boa alternativa para a produção do etanol combustível.<sup>5,10</sup>

A hidrólise ácida (rota química) apresenta benefício em relação à enzimática por necessitar de um tempo 50% menor de hidrólise e pelo seu custo benefício, sendo a glicose e a dextrina os açúcares formados pela reação de hidrólise. Para realizar o processo de hidrólise ácida é necessário otimizar as condições de formação dos açúcares e encontrar a melhor concentração do ácido.<sup>11</sup>

A concentração do ácido é um fator importante por se tratar de um catalisador que pode quebrar cadeias poliméricas gerando açúcares redutores. Quando empregado concentrações muito altas pode gerar a degradação dos açúcares redutores formando inibidores como HMF (hidroximetilfurfural) e o furfural. Porém,

catalisadores ácidos com concentrações muito baixas formam quantidades pequenas de açúcares redutores e consequentemente produz pouco etanol.<sup>12</sup>

O ácido sulfúrico tem sido o mais empregado nesse processo de hidrólise, porém o ácido fosfórico pode ser uma alternativa para esta rota.<sup>13,14</sup> O ácido fosfórico é um ácido poliprótico com potencial de ionização intermediário, tendo como sua maior vantagem, após passar pelo processo neutralização do pH, a formação de íons fosfatos. A levedura utiliza os íons fosfatos como nutrientes, aumentando a eficiência da fermentação.<sup>15</sup>

Sendo assim, a finalidade deste trabalho foi estudar o processo da hidrólise ácida dos tubérculos da planta Ce, utilizando como catalisador o ácido fosfórico em diferentes temperaturas e tempo de reação, obtendo como resposta a quantidade de açúcar redutor e teor de etanol. Foi realizado um estudo cinético para encontrar a ordem de reação e os parâmetros reacionais.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Colheita e preparo dos tubérculos da planta *Cyperus esculentus*

A planta foi cultivada em uma área de 1 x 2 m, no Centro Estadual de Educação Profissional Arlindo Ribeiro, Guarapuava-PR. Conforme Pereira *et al.*,<sup>5</sup> a Ce foi colhida, lavada com água e seca em estufa a 105 °C por 48 horas. Em seguida, os tubérculos foram moídos em um moinho de facas, com rotor circular modelo MA-048. A farinha dos tubérculos, seca e moída, passou por uma peneira da marca MARCONI de 5 mm.

#### 2.1.1. Caracterização físico-química da farinha dos tubérculos da Ce

Foram realizadas as seguintes análises

físico-químicas da farinha dos tubérculos da planta Ce: análise elementar, teor de umidade e teor de açúcares redutores. Para a realização do teor de umidade, 1,0 g da farinha da Ce foi pesado em um cadinho, o qual foi acondicionado em estufa a 105 °C por 2 h. Logo depois, o material foi esfriado em dessecador sob vácuo, pesado e o teor de umidade foi obtido pela diferença das massas antes e depois do aquecimento em estufa. O ensaio foi realizado em triplicata.

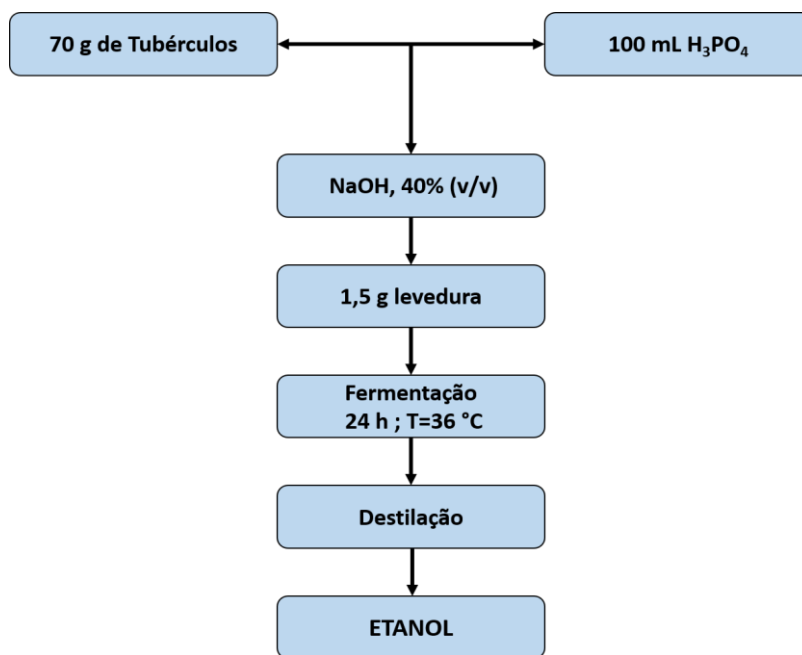
Para a identificação do teor de amido dos tubérculos da Ce, utilizou-se o método titulométrico de Lane-Eynon com as soluções A e B de Fehling.<sup>16-19</sup> Neste ensaio foram tituladas quatro amostras, contendo 1,0 g da farinha da Ce e 20 mL de água destilada. Este ensaio também foi feito em triplicata.

## 2.2. Hidrólise ácida com o catalisador ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ )

Para a identificação da melhor concentração de ácido fosfórico, foram utilizados os métodos de Benedict<sup>20,21</sup> e DNS.<sup>22</sup> As diferentes concentrações foram de 2, 4, 6, 8 e 10 mol.L<sup>-1</sup>, usando 70 g da farinha dos tubérculos da Ce e 100 mL do catalisador ácido a 90 °C por 90 minutos.

Foi empregado o espectrofotômetro UV-VIS, Gehaka Labstore, VIS 320 G para determinação de açúcares redutores.

O fluxograma representado na Figura 1 mostra todas as etapas para produção de etanol via hidrólise ácida ( $H_3PO_4$ ) a partir da Ce.



**Figura 1.** Fluxograma da preparação de etanol através da hidrólise com o ácido fosfórico

A hidrólise ácida foi realizada adicionando-se 70 g de tubérculos triturados de Ce e 100 mL de ácido fosfórico na melhor concentração obtida (6 mol.L<sup>-1</sup>), mantendo-se o meio sob aquecimento e agitação constante (temperatura e tempo de acordo com o delineamento experimental aplicado conforme Tabela 1). Após o procedimento de

hidrólise, ajustou-se o pH para 6 com hidróxido de sódio (NaOH) 40% (v/v) e adicionou-se 1,5 g da levedura termo-resistente doada pela LNF Latino Americana – RS. A solução foi transferida para recipiente fechado isento de oxigênio e colocado em estufa a 36 °C por 24 h. Realizado o tempo de fermentação, a solução alcoólica foi

transferida para um balão de 200 mL e iniciou-se a destilação fracionada usando uma coluna de Vigreux (60 cm).<sup>4</sup> Os reagentes utilizados foram comprados da empresa LABSYNTH.

### 2.3. Delineamento experimental

Para definir as melhores condições de hidrólise com o ácido fosfórico foi aplicado um delineamento experimental  $2^2$  com ponto

central. O delineamento foi composto por 11 experimentos realizados em triplicata com duas repetições do ponto central.<sup>5</sup> As variáveis independentes foram: tempo de hidrólise ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ ), e as respostas foram: açúcar redutor AR e teor de etanol °GL. O software utilizado foi o Design-Expert®.

Na Tabela 1 estão apresentadas as variáveis codificadas independentes e níveis de variação em valores originais do delineamento experimental.

**Tabela 1.** Variáveis do delineamento experimental  $2^2$  com os níveis de variação

Variáveis independentes originais	Variáveis e níveis codificados		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$
	(-1)	(0)	(+1)
$X_1$ = Tempo de hidrólise (min)	60	90	120
$X_2$ = Temperatura (°C)	70	90	110

### 2.4. Estudo cinético

O estudo cinético foi realizado para identificar a ordem de reação, constante de

velocidade, energia de ativação e fator pré-exponencial. Utilizou-se o método de ajuste da melhor reta obtida com as equações cinéticas de velocidade (Tabela 2).

**Tabela 2.** Equações cinéticas aplicadas para formação de açúcar redutor no processo de hidrólise da Ce por  $H_3PO_4$

Ordem de reação	Equações cinéticas
Ordem zero	$[C] = [C]_0 - kt$
Primeira ordem	$\ln[C] = \ln[C]_0 - kt$
Segunda ordem	$[C]^{-1} = [C]_0^{-1} + kt$

$[C]$  = concentração de AR ( $mg.L^{-1}$ );  $[C]_0$  = concentração inicial de AR ( $mg.L^{-1}$ );  $k$  = constante de velocidade e  $t$  = tempo (min).

Foram utilizadas as mesmas variáveis de temperatura do delineamento experimental e tempo de 120 minutos, sendo retirada uma alíquota em intervalo de 15 min para analisar a formação de açúcar redutor. Para determinar o efeito da temperatura na velocidade da reação,  $T$ , a energia de ativação,  $E_a$ , e o fator pré-exponencial,  $A$ , da

reação de hidrólise, foi utilizada a equação de Arrhenius,<sup>23</sup> em que  $R = 8,314 J mol^{-1} K^{-1}$ .

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

## 2.5. Espectroscopia de infravermelho (IV)

Para caracterizar o álcool formado foi utilizado um espectrômetro infravermelho, Perkin Elmer Frontier. A norma utilizada para este procedimento foi a ABNT NBR 15441.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Análises físico-químicas da farinha dos tubérculos da Ce

Foi realizada a análise elementar dos tubérculos da Ce no laboratório da central de análise da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR localizada no *campus* de Pato Branco. Utilizou-se o analisador Elementar Vario ELIII-Carlo Elba. A composição do material está descrita na Tabela 3.

**Tabela 3.** Composição da análise elementar dos tubérculos da Ce

Elementos	% (m/m)
Carbono	38,23 ± 0,22
Hidrogênio	6,71 ± 0,02
Nitrogênio	1,00 ± 0,12
Oxigênio	53,06 ± 0,01

A análise elementar mostrou elevada porcentagem de oxigênio e de carbono e baixa quantidade de nitrogênio nesta espécie. Estas porcentagens elementares confirmam que este material é de composição orgânica.<sup>16</sup> O teor de umidade foi de 43 % (m/m) ± 2,02, calculado pela diferença entre a massa úmida e seca.

O teor de açúcar redutor, AR, foi determinado por meio do método DNS, o

qual mostrou a presença de  $0,138 \pm 0,011$  mg.L<sup>-1</sup> de AR, seguindo as condições de 90 minutos a 90 °C com a concentração de 6 mol.L<sup>-1</sup> do catalisador ácido.

Os valores do volume médio das titulações e o teor de amido determinados pelo método titulométrico de Lane-Eynon estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Teor de amido dos tubérculos da Ce

Volume médio das titulações (mL)	Teor de amido (%)
21,57 ± 0,02	49,07 ± 0,10
18,80 ± 0,04	56,79 ± 0,13
20,23 ± 0,02	50,87 ± 0,11
19,50 ± 0,03	52,78 ± 0,15

De acordo com a Tabela 4, observou-se que a quantidade média de amido foi de 52,38% com desvio padrão de ± 0,12. Esta variação na concentração do amido dos

tubérculos da Ce, conforme Tabela 4 (49,07 - 52,78%), pode ser atribuída às condições de cultivo (fertilização e irrigação do solo) como

também a forma e condições que o analista aplica o método.<sup>5,8</sup>

### 3.2. Determinação da melhor concentração do ácido

O aumento da temperatura, prolongamento do tempo e determinada concentração do ácido possibilitam a efetiva quebra das cadeias poliméricas contidas no amido dos tubérculos da Ce, formando

cadeias menores, conhecidas como AR.<sup>24</sup> A Figura 2 mostra o esquema do mecanismo de hidrólise ácida.

De acordo com os métodos de Benedict e DNS, quando se utilizou as concentrações de ácido fosfórico de 2, 4, 6 e 8 mol.L<sup>-1</sup> a maior quantidade de AR (0,138 mg.L<sup>-1</sup> ± 0,0011) encontrada na solução hidrolisada foi com a concentração de 6 mol.L<sup>-1</sup>. Para estes ensaios foi utilizada a temperatura de 90 °C e tempo de 90 minutos.

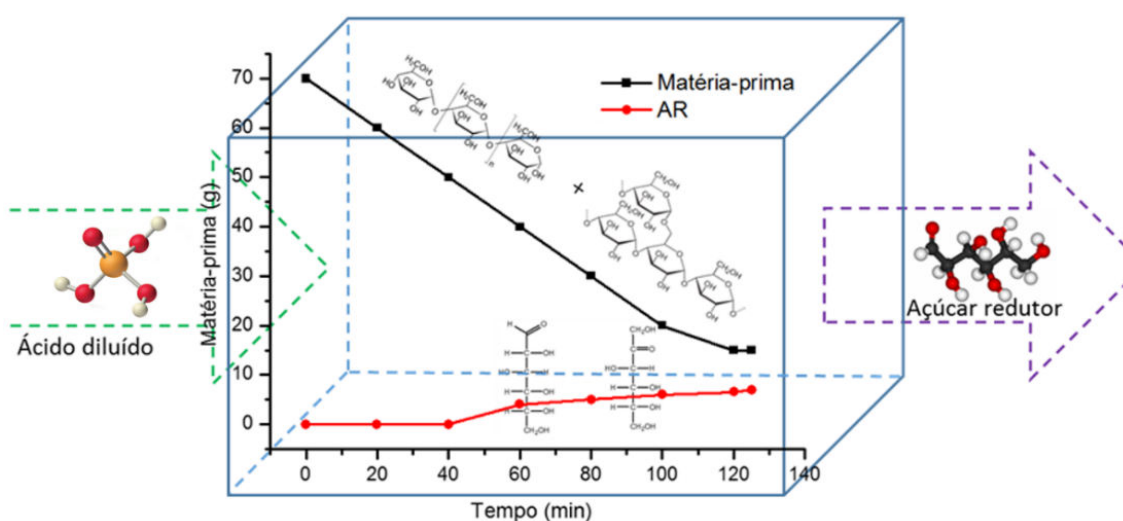


Figura 2. Esquema do mecanismo de hidrólise ácida (adaptado de JI<sup>24</sup>)

### 3.3. Delineamento experimental

A concentração do ácido, a temperatura e o tempo de hidrólise são fatores importantes

no processo da hidrólise ácida para se obter um bom rendimento na produção de etanol. A Tabela 5 apresenta as respostas de AR e teor de etanol de acordo com os ensaios do delineamento experimental.

Tabela 5. Matriz experimental, respostas de AR e teor de etanol

Ensaio	Variáveis codificadas		AR (mg.L <sup>-1</sup> )	Teor de etanol (°GL)
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>		
1	0	-1	0,045 ± 0,006	26,01 ± 2,08
2	1	1	0,167 ± 0,012	69,11 ± 6,50
3	1	0	0,175 ± 0,007	73,00 ± 5,50
4	0	1	0,168 ± 0,008	66,05 ± 5,03
5	1	-1	0,170 ± 0,008	64,20 ± 5,50

6	-1	-1	0,038 ± 0,007	29,03 ± 7,50
7	0	0	0,044 ± 0,008	37,82 ± 7,00
8	0	0	0,042 ± 0,008	40,01 ± 5,50
9	-1	1	0,158 ± 0,011	68,00 ± 6,55
10	-1	0	0,041 ± 0,007	30,10 ± 4,16
11	0	0	0,036 ± 0,009	31,93 ± 3,60

Os modelos quadráticos ajustados, contendo as variáveis independentes codificadas, estão representados pelas equações 1 e 2 contendo os termos lineares, quadráticos e de interações onde AR e °GL são as respostas.

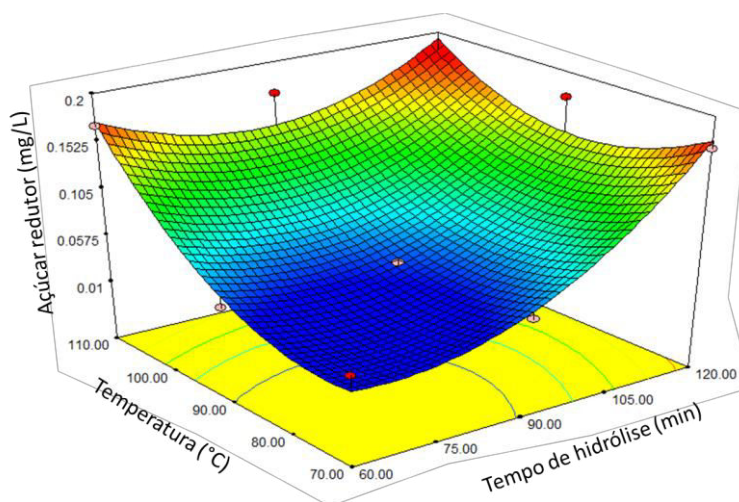
$$\text{AR} = + 0,049 + 0,046x_1 + 0,040x_2 - 0,033x_1x_2 + 0,046x_1^2 + 0,044x_2^2 \quad \text{Equação 1}$$

$$\text{°GL} = + 36,84 + 13,17x_1 + 14,00x_2 - 8,50x_1x_2 + 13,39x_1^2 + 7,89x_2^2 \quad \text{Equação 2}$$

Os valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) foram de 91,33% e 90,00% para AR e teor de etanol, respectivamente, podendo ser considerados adequados, pois, para se obter um bom ajuste do modelo aos dados

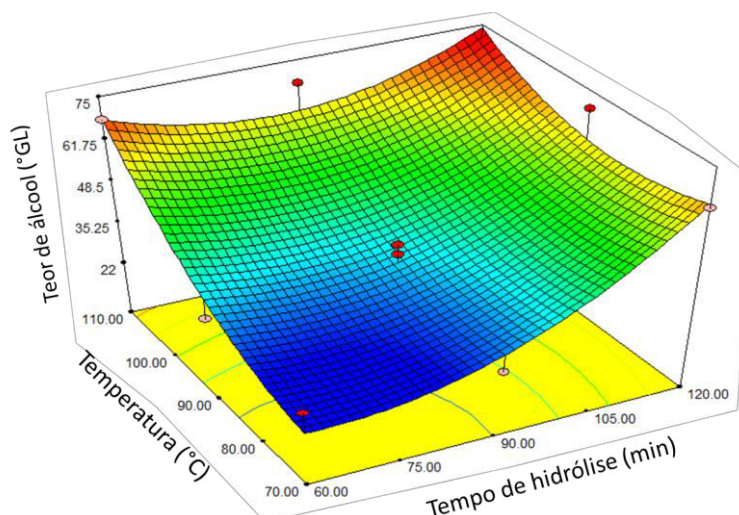
experimentais o valor do  $R^2$  deve ser superior a 80%.<sup>4,25</sup>

Nas Figuras 3 e 4 estão apresentadas as superfícies de resposta para o delineamento experimental para AR e °GL.



**Figura 3.** Superfície de resposta para o AR em função da temperatura e do tempo de hidrólise com o ácido fosfórico





**Figura 4.** Superfície de resposta para o teor de etanol em função da temperatura e do tempo de hidrólise com o ácido fosfórico

As superfícies de respostas (Figuras 3 e 4) indicaram que para se obter os maiores valores de AR ( $0,195 \text{ ml.L}^{-1}$ ) e teor de etanol ( $76,80 \text{ }^\circ \text{GL}$ ) as variáveis independentes devem ficar em  $110 \text{ }^\circ \text{C}$  e  $120 \text{ min}$ . Para a produção de etanol o melhor resultado foi diretamente associado à maior quantidade de AR formado na hidrólise.

Os valores obtidos para as duas variáveis estão de acordo com a literatura, pois Oliveira<sup>11</sup> apresentou um estudo utilizando a fécula de mandioca em que o tempo de hidrólise foi de  $90 \text{ min}$  e temperatura de  $120 \text{ }^\circ \text{C}$  com uma concentração de  $50\% \text{ (v/v)}$  de ácido. Gámez *et al.*<sup>13</sup> apresentaram estudos de hidrólise do bagaço de cana de açúcar com ácido fosfórico e as melhores condições foram com temperatura de  $122 \text{ }^\circ \text{C}$ , tempo de  $300 \text{ min}$  e concentração de ácido de  $4\% \text{ (v/v)}$ .

As condições previstas foram aplicadas para validar o modelo utilizado. Os ensaios foram realizados em triplicata com  $t = 120 \text{ min}$  e  $T = 110 \text{ }^\circ \text{C}$  e apresentaram  $\text{AR} = 0,158 \pm$

$0,007 \text{ mg.L}^{-1}$  e teor de etanol =  $70,0 \pm 2,5 \text{ }^\circ \text{GL}$ , sendo estes valores próximos às respostas indicadas pelo modelo.

### 3.4. Estudo cinético da formação de AR via hidrólise ácida

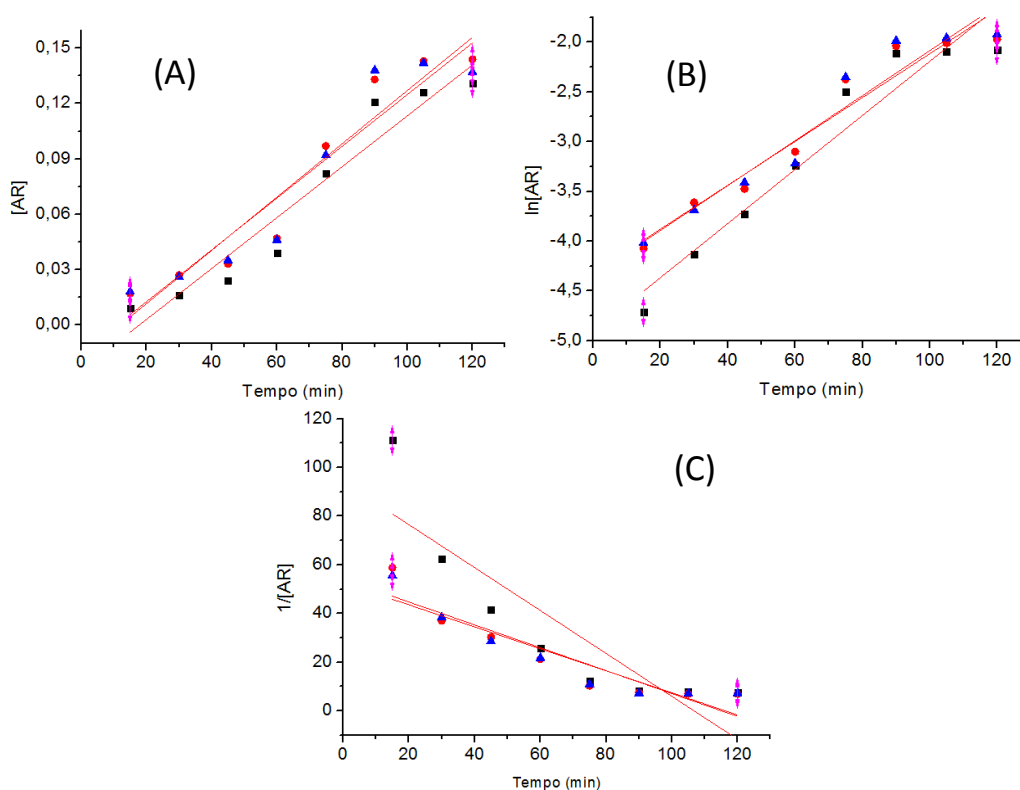
Na Tabela 4 são apresentadas as concentrações de AR da reação de hidrólise com ácido fosfórico nas temperaturas de  $70$ ,  $90$  e  $110 \text{ }^\circ \text{C}$ , para a o ajuste da ordem da reação de acordo com as equações dos modelos cinéticos.

O tempo máximo aplicado foi de  $120 \text{ minutos}$ , pois não houve alteração na quantidade de AR nos tempos superiores a este de acordo com estudos preliminares.

Na Figura 5 são apresentadas as curvas para os ajustes lineares de acordo com os modelos cinéticos das reações de ordem zero, primeira e segunda.

**Tabela 6.** Tempo de hidrólise utilizando o ácido fosfórico e as quantidades de (AR) formadas nas diferentes temperaturas

Tempo (min)	AR / mg.L <sup>-1</sup> (70 °C)	AR /mg.L <sup>-1</sup> (90 °C)	AR/mg.L <sup>-1</sup> (110 °C)
0	0	0	0
15	0,009	0,017	0,018
30	0,016	0,027	0,025
45	0,024	0,031	0,033
60	0,039	0,045	0,04
75	0,082	0,093	0,095
90	0,121	0,13	0,137
105	0,123	0,134	0,141
120	0,125	0,139	0,146



**Figura 5.** Ajuste das curvas dos modelos cinéticos: (A) ordem zero,  $R^2 = 0,908$ ; (B) primeira ordem,  $R^2 = 0,925$  e (C) segunda ordem,  $R^2 = 0,809$

Com a construção das curvas foi utilizado o ajuste de regressão linear, que indicou os valores de  $R^2$  e os valores das constantes de velocidade ( $k$ ). De acordo com os valores de

$R^2$  a reação de hidrólise da Ce via ácido fosfórico apresentou cinética de primeira ordem com valor médio de 0,929.

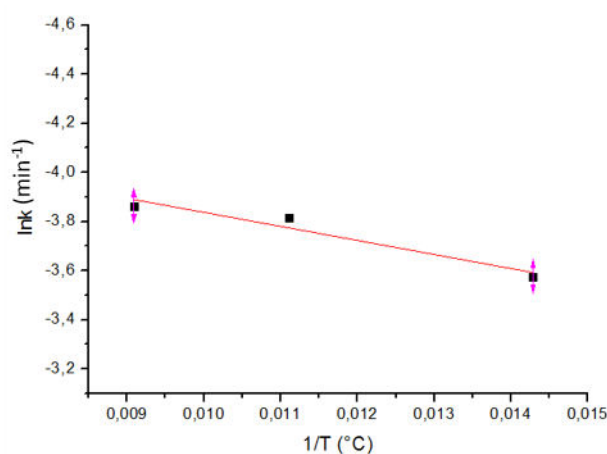
Os valores de  $k$  encontrados para hidrólise via ácido fosfórico com cinética de primeira ordem foram:  $k_{70} = 0,0271$ ;  $k_{90} = 0,0225$  e  $k_{110} = 0,0220 \text{ min}^{-1}$  sendo assim  $k_{70} > k_{90} > k_{110}$ , indicando que a reação foi mais lenta na temperatura de  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . Este resultado mostra que a velocidade da hidrólise apresenta um comportamento decrescente conforme o aumento da temperatura estudada. Quando o processo de hidrólise foi mais lento, de acordo com o valor de  $k$ , os valores de AR foram mais elevados, sendo assim, para o tempo de 120 min, a concentração de  $AR_{110 \text{ }^\circ\text{C}} > AR_{90 \text{ }^\circ\text{C}} > A_{70 \text{ }^\circ\text{C}}$ .

Alguns trabalhos descritos na literatura<sup>11,26,27</sup> também utilizaram o ácido fosfórico como catalisador para a hidrólise em diferentes materiais. O estudo realizado por Oliveira<sup>11</sup> usou resíduo de farelo de mandioca para ser hidrolisado com ácido fosfórico ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) e teve como variáveis independentes o tempo e o pH. Os resultados mostraram que a reação foi de primeira

ordem, sendo analisado os valores do teste F calculado para regressão comparado ao valor do F tabelado a 95% confiança (resultados encontrados na tabela ANOVA). No trabalho de Orozco *et al.*<sup>26</sup>, foi realizada a hidrólise da celulose com ácido fosfórico 2,5% (v/v) a  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 min, o que resultou em uma conversão de 90% à AR. A reação foi de primeira ordem, baseando-se nos cálculos da regressão linear e das constantes de velocidade. Estes resultados de reação de primeira ordem coincidem com o presente estudo cinético, ajudando a confirmar que a hidrólise ácida realizada nos tubérculos da Ce foi de primeira ordem.<sup>13,15</sup>

A Figura 6 apresenta a curva, de acordo com a equação de Arrhenius, para a extração dos parâmetros cinéticos nas temperaturas de 70, 90 e  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Os resultados obtidos da energia de ativação e o fator pré-exponencial são apresentados na Tabela 7.



**Figura 6.** Curva construída com a equação de Arrhenius usando as temperaturas de 70, 90 e  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  para a hidrólise com o ácido fosfórico

**Tabela 7.** Valores calculados pela equação de Arrhenius com os seus coeficientes de regressão

Ácido	$E_a$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	$A$ ( $\text{min}^{-1}$ )
$\text{H}_3\text{PO}_4$	475,66	$7,37 \times 10^{-3}$

O fator pré-exponencial,  $A$ , está relacionado com a frequência das colisões e o

valor obtido para a hidrólise ácida da Ce via ácido fosfórico foi de  $A = 7,37 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . A

energia suficiente para formar o estado de transição é denominada energia de ativação  $E_a$  e esse estado é extremamente instável, e, portanto, de energia elevada com relação aos reagentes e os produtos. A ação do ácido sobre o amido é extremamente lenta e exige a necessidade de condicionar ao aquecimento para facilitar a hidrólise. Este procedimento expõe as ligações glicosídicas ao processo de quebra em meio ácido, sendo que a velocidade de hidrólise pode ser acelerada pelo aumento da temperatura.<sup>26</sup>

A ação do aumento da temperatura no processo de hidrólise ácida possibilita que as moléculas transportem maior energia cinética e a proporção de colisões que podem superar a energia de ativação da reação. Com o aumento da temperatura a taxa de todas as reações químicas catalisadas pelo ácido fosfórico vão aumentando diretamente a taxa de degradação da matéria prima.<sup>11</sup> No entanto, temperatura muito elevadas, que superaram rapidamente a energia de ativação, pode provocar a degradação dos açúcares formados, sendo um ponto negativo no processo.<sup>27,28</sup> O valor obtido para a hidrólise via ácido fosfórico foi de 475,66 kJ.mol<sup>-1</sup>. Para o estudo de Aguilar *et al.*<sup>29</sup> foi revelado que a hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar com o ácido sulfúrico 2% (v/v) apresentou  $E_a = 101,4$  kJ.mol<sup>-1</sup>. No estudo de Bustos *et al.*<sup>14</sup> o valor da  $E_a$  foi de 102 kJ.mol<sup>-1</sup>, usando como matéria-prima também o bagaço da cana-de-açúcar para hidrólise catalisada por ácido clorídrico 2% (v/v). Com estes valores foi possível observar que a  $E_a$  apresentou diferença elevada em relação à literatura, fato este devido ao

comportamento diferente quando se utiliza diferentes matérias-primas, sendo elas de origem celulósicas ou amiláceas.<sup>11,15</sup> Subentende-se que as energias de ativação para a hidrólise ácida são dependentes das condições reacionais e do material utilizado. Então para obter valores próximos de energia de ativação é necessário usar condições similares e materiais com propriedades físico-químicas semelhantes.

### 3.5. Espectroscopia de infravermelho (IV)

Primeiramente foi utilizado o etanol absoluto como referência e posteriormente analisou-se o etanol obtido de acordo com a resposta do delineamento experimental produzido pela hidrólise via ácido fosfórico. Os resultados obtidos pela análise do infravermelho são apresentados na Figura 7.

A análise comparativa dos espectros apresentados na Figura 7 mostra que o etanol produzido pela hidrólise via ácido fosfórico, possui comportamento idêntico com relação ao espectro de etanol absoluto.

Foi possível observar no espectro de IV uma banda larga na região de 3391 cm<sup>-1</sup> referente ao grupo O–H, em 1055 e 1102 cm<sup>-1</sup> as bandas são referentes ao grupo C – O e a banda C – H na região de 2961 cm<sup>-1</sup>. Devido à análise comparativa do espectro foi possível afirmar que a hidrólise via ácido fosfórico, utilizando como matéria-prima os tubérculos da erva daninha CE, produziu etanol, contendo em sua composição uma determinada porcentagem de água.<sup>30,31</sup>

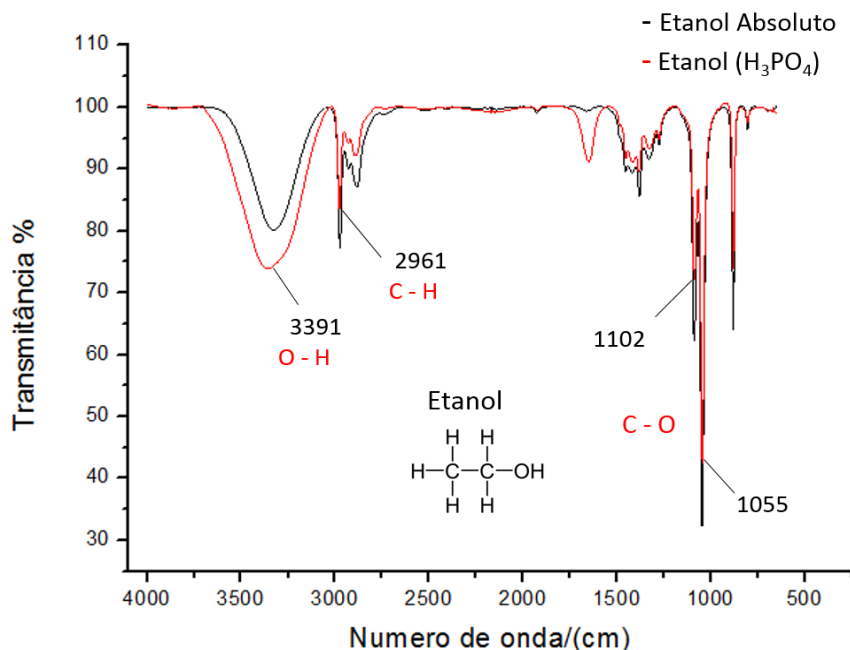


Figura 7. Espectro infravermelho do etanol produzido pela hidrólise ácida

#### 4. Conclusões

A melhor concentração para o processo de hidrólise com o ácido fosfórico foi de 6 mol.L<sup>-1</sup> indicado pelo teste de Benedict e DNS. A hidrólise com o ácido fosfórico na concentração de 6 mol.L<sup>-1</sup> apresentou valores de AR = 0,195 mg.L<sup>-1</sup> e teor de etanol com 76,80 °GL nas condições otimizadas obtidas pelo delineamento experimental com as variáveis tempo de 120 minutos e temperatura de 110 °C.

O estudo cinético apontou que a reação de hidrólise com o ácido fosfórico foi de primeira ordem, sendo o  $k_{110}$  na temperatura de 110 °C a reação mais lenta em relação a outras temperaturas, porém apresentou os maiores valores de AR e °GL. A  $E_a$  e o fator pré-exponencial apresentaram valores particulares em relação outras literaturas, mostrando que cada matéria-prima apresenta característica diferente.

#### Agradecimentos

Ao CNPq, a CAPES e a Fundação Araucária.

#### Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Sítio do Sindicato Do Comércio Varejista De Derivados De Petróleo Do Litoral Catarinense E Região (SINCOMBUSTÍVEIS). Disponível em: <<http://sincombustiveis.com.br/anp-resolucoes/>>. Acesso em: 20 julho 2017.
- <sup>2</sup> Sítio da International Energy Agency (IEA). Key world energy statistics. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2016.pdf>>. Acesso em: 4 agosto 2017.
- <sup>3</sup> Grasel, F. S.; Stiehl, A. C. R.; Bernardi, L. P.; Herpich, T. L.; Behrens, M. C.; Andrade, J. B.; Schultz, J.; Mangrich, A. S. Inovação em Biorrefinarias I. Produção de Etanol de Segunda Geração a partir de Capim-Elefante (*Pennisetum purpureum*) e Bagaço de Cana-de-Açúcar (*Saccharum officinarum*). *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 4. [CrossRef]

- <sup>4</sup> Maia, G. A. R. ; Antunes, S. R. M.; Weirich Neto, P. H.; Borba, S; Coppo, R. L. ; Borsato, D. Optimisation of the alcoholic fermentation of aqueous jerivá pulp extract. *Acta Scientiarum* **2014**, *36*, 699. [[CrossRef](#)]
- <sup>5</sup> Pereira, S. C. L.; Gallina, A. L.; Banczek, E. P.; Maia, G. A. R.; Rodrigues, P. R. P. Estudo da Produção de Álcool Utilizando como Matéria-Prima a *Cyperus esculentus* (Tiririca). *Revista Virtual de Química* **2016**, *8*, 1510. [[CrossRef](#)]
- <sup>6</sup> Galembeck, F.; Abreu Filho, P. P. Perspectives for Biomass Production and Use in Brazil. *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 274. [[CrossRef](#)]
- <sup>7</sup> Barminas, J. T.; Maina, H. M.; Tahir, S.; Kubmarawa, D.; Tsware, K. A preliminary investigation into the biofuel characteristics of tigernut (*Cyperus esculentus*) oil. *Bioresource Technology* **2001**, *79*, 87. [[CrossRef](#)]
- <sup>8</sup> Arafat S. M.; Gaafar, A. M.; Basuny, A. M.; Nassef, S. L. Chufa tubers (*Cyperus esculentus* L.): As a New Source of food. *World Applied Sciences Journal* **2009**, *2*, 151. [[Link](#)]
- <sup>9</sup> Codina-Torrella, Guamis B., Antonio T.J. Characterization and comparison of tiger nuts (*Cyperus esculentus* L.) from different geographical origin: Physico-chemical characteristics and protein fractionation. *Industrial Crops and Products* **2014**, *65*, 414. [[CrossRef](#)]
- <sup>10</sup> Umerie, S. C.; Obi, N. A. N.; Okafor, E. O. Isolation and characterization of starch from *Cyperus esculentus* tubers. *Bioresource Technology* **1997**, *62*, 63. [[CrossRef](#)]
- <sup>11</sup> Oliveira, F.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas 2011. [[Link](#)]
- <sup>12</sup> Kim, S. B.; Yum, D. M.; Park, S. C. Step-change of acid concentration in a percolation reactor for hydrolysis of hardwood hemicellulose. *Bioresource Technology* **1999**, *72*, 289. [[CrossRef](#)]
- <sup>13</sup> Gámez, S.; González-Cabriales, J. J.; Ramírez, J. A.; Garrote, G. Vázquez, M. Study the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. *Journal of Food Engineering* **2005**, *74*, 78. [[CrossRef](#)]
- <sup>14</sup> Bustos, G.; Ramírez J. A.; Garrote G.; Vázquez M. Modeling of the hydrolysis of sugar cane bagasse with hydrochloric acid. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **2002**, *104*, 51. [[Link](#)]
- <sup>15</sup> Negro, M. J.; Alvarez, C.; Ballesteros, L.; Romero, L.; Ballesteros, M.; Castro, E.; Manzanares, P.; Moya, M.; Liva, J. M. Ethanol production from glucose and xylose obtained from steam exploded water-extracted olive tree pruning using phosphoric acid as catalyst. *Bioresource Technology* **2014**, *153*, 101. [[CrossRef](#)]
- <sup>16</sup> Pascoal, A. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Goiás, 2014. [[Link](#)]
- <sup>17</sup> Pereira, A. L. S.; Cordeiro, E. M. S.; Nascimento, D. M.; Morais, J. P. S.; Sousa, M. S. M.; Rosa, M. F. *Artigos em Anais da V CONNEPI Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação*, Maceió, Brasil, 2010.
- <sup>18</sup> Miller, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry* **1959**, *31*, 426. [[CrossRef](#)]
- <sup>19</sup> Nascimento, M. V. F.; Vicente, J.; Silva, F. O. M.; Lã, O. R. Otimização da hidrólise ácida de amido por ultrassom e refluxo. *Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos* **2016**, *34*, 37. [[Link](#)]
- <sup>20</sup> Tadesse S.; Ganesan K.; Suresh K.; Nair P.; Letha N.; Gani S. B. Preliminary phytochemical screening of various solvent extracts of ficus vasta forssk. (family: moraceae), an ethiopian fig plant, *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* **2016**, *5*, 1184. [[Link](#)]
- <sup>21</sup> Haggerty, J.; Bowyer, P. K.; Jiranek, V.; Taylor, D. K. Optimisation and validation of a high-throughput semi-quantitative solid-phase microextraction method for analysis of fermentation aroma compounds in metabolomic screening studies of wines. *Australian Journal of Grape and Wine Research* **2016**, *22*, 3. [[CrossRef](#)]

- <sup>22</sup> Tafoukt, D.; Soric, A.; Sigoillot, J. C.; Ferrasse, J. H.; Determination of kinetics and heat of hydrolysis for non-homogenous substrate by isothermal calorimetry, *Bioprocess and Biosystems Engineering* **2017**, *40*, 643. [[CrossRef](#)]
- <sup>23</sup> Atkins, P. W.; Paula, J.; *Atkins Físico-química*, 8a. ed., LTC: Rio de Janeiro, 2008.
- <sup>24</sup> Ji, W.; Shen, Z.; Wen, Y.. Hydrolysis of wheat straw by dilute sulfuric acid in a continuous mode. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *206*, 20. [[CrossRef](#)]
- <sup>25</sup> Maia, G. A. R.; Viomar, A.; Maia, E. R. ; Santana, H. ; Larsson, L. F. G. ; Rodrigues, P. R. P. Aperfeiçoamento da produção de partículas de óxido de zinco para aplicação em células solares. *Cerâmica* **2016**, *62*, 91. [[CrossRef](#)]
- <sup>26</sup> Orozco, A.; Ahamad, M.; Rooney, D.; Walker, G. Dilute acid hydrolysis of cellulose and cellulosic bio-waste using a microwave reactor system. *Chemical Engineers* **2007**, *85*, 446. [[CrossRef](#)]
- <sup>27</sup> Ferreira S. M.; Caliar M.; Júnior M. S. S.; Beleia A. D. P. Produção de açúcares redutores por hidrólise ácida e enzimática de farinha de arroz. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais* **2013**, *15*, 383. [[CrossRef](#)]
- <sup>28</sup> Santos, A. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de São Paulo, 2010. [[Link](#)]
- <sup>29</sup> Aguilar, R.; Ramírez, J. A.; Garrote, G.; Vázquez, M. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. *Journal of Food Engineering* **2002**, *55*, 309. [[CrossRef](#)]
- <sup>30</sup> Polshin, E.; Aernouts, B.; Saeys, W.; Delvaux, F.; Delvaux, F. R.; Saison, D.; Hertog, M.; Nicolai, B. M.; Lammertyn, J.; Beer quality screening by FT-IR spectrometry: Impact of measurement strategies, data pre-processings and variable selection algorithms. *Journal of Food Engineering* **2011**, *106*, 188. [[CrossRef](#)]
- <sup>31</sup> Rohman, A.; Siswindari; Erwanto, Y.; Mansiswindari, Y.B.C. Analysis of pork adulteration in beef meatball using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Meat Science* **2011**, *88*, 91. [[CrossRef](#)]