

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

**BIORREFINARIAS DE BATATA-DOCE: UM MODELO DE
ECONOMIA CIRCULAR**

TESE DE DOUTORADO

Caroline Trevisan Weber

Porto Alegre

2022

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

BIORREFINARIAS DE BATATA-DOCE: UM MODELO DE ECONOMIA CIRCULAR

Caroline Trevisan Weber

Tese de Doutorado (D.SC.) 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. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Prof^a. Dr^a. Luciane Ferreira Trierweiler

Porto Alegre

2022

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

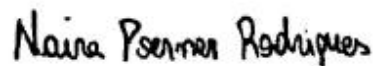
A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado "*Biorrefinarias de Batata-Doce: Um Modelo de Economia Circular*", elaborada por Caroline Trevisan Weber, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:


Dr^a. Cristiane Martins Schweinberger



Dr^a. Iriani Rodrigues Maldonade



Dr^a. Naira Poerner Rodrigues

Resumo

Em 2030, estima-se que a população mundial terá alcançado o patamar de nove bilhões de pessoas, aumentando a quantidade de resíduos alimentares gerados. Cerca de 1,3 bilhões de toneladas de alimentos são desperdiçados por ano. A crescente demanda por proteção ambiental e o desejo de conservação de recursos está incentivando uma valorização mais eficiente desses resíduos para a produção de ingredientes alimentares de maior valor agregado, produtos químicos e biocombustíveis. A produção brasileira de batata-doce é a 15ª no ranking mundial, com produção de 847.896 toneladas em 2020. A quantidade global de resíduos de batata-doce representa cerca de 7% de toda a colheita anual. Nesse contexto, surge o conceito de biorrefinarias de resíduos de batata-doce, visando viabilidade econômica e sustentabilidade dentro do conceito de economia circular. Estudos anteriores no GIMSCOP mostraram a viabilidade técnica e econômica de produzir etanol e bebidas destiladas a partir de batata-doce. O objetivo desse trabalho é ampliar a gama de produtos comercializáveis feitos a partir de resíduos de batata-doce, permitindo o aproveitamento total dessa biomassa. O tubérculo inadequado para consumo humano, ao passar pelos processos de hidrólise, fermentação e destilação, gera os produtos etanol, bebida destilada e torta residual de fermentação. Outra vertente até então pouco explorada é a utilização da parte aérea da batata-doce, que por meio de secagem gera o produto chá de folhas de batata-doce, o qual apresentou um teor de compostos fenólicos totais ($19,62 \pm 0,42$ mg EAG.g⁻¹, em base seca) superior aos chás de ervas avaliados, e uma capacidade antioxidante ($153,98 \pm 1,10$ µg.mL⁻¹) similar aos chás de camomila e erva-doce. O perfil fenólico avaliado por LC-MS consistiu em: ácidos quínico, clorogênico, dicafeoilquínico, cafeico e azelaico; rutina e um derivado de quercetina, compostos esses que apresentam vários benefícios para a saúde. Na análise sensorial, todos os parâmetros analisados ficaram acima do índice mínimo de aceitação e a nota de aceitação global foi de 7,05 (escala de 1-9), mostrando seu potencial de comercialização. A fermentação desse chá pela associação de bactérias acéticas e leveduras denominada SCOBY permite a produção de kombucha, o produto de crescimento mais rápido no mercado de bebidas funcionais. Chá de folhas de batata-doce e chá verde foram misturados em diferentes *blends* (0, 25, 50, 75 e 100%) para a produção de kombucha. A maior concentração de ácido acético foi produzida na kombucha com 100% de chá verde, diminuindo à medida que o teor de chá de batata-doce na mistura aumentava. Em contraste, etanol foi produzido em concentrações mais altas em misturas com maiores quantidades de chá de folhas de batata-doce. Resultados mostram que um blend de até 75% de chá de folhas de batata-doce ($118,34 \pm 2,31$ mg EAG.g⁻¹) pode ser utilizada e ainda se equiparar ao teor fenólico das kombuchas comerciais. O perfil fenólico da kombucha avaliado por LC-MS consistiu nos mesmos compostos encontrados no chá de folhas de batata-doce. As folhas de batata-doce também podem ser utilizadas para produzir bio-óleo, biochar e gases por meio do processo de pirólise. O rendimento mássico médio foi de 35% para bio-óleo, 35% para biochar e 30% para gases. Todos os bio-óleos apresentaram pH básico (8-9), e seus principais compostos identificados por GC-MS foram fenólicos. Os biochars gerados são microporosos e não tiveram aumento apreciável da área superficial e volume de poros. Na análise dos gases, foram identificados picos de CO e CO₂ em 350°C e de CH₄ e H₂ em 550°C. Por fim, foi proposto um modelo de negócios preliminar para que a implementação das unidades modulares de biorrefinarias descentralizadas automatizadas se torne uma realidade no futuro.

Abstract

By 2030, it is estimated that the world population will have reached the level of nine billion people, increasing the amount of food waste generated. About 1.3 billion tons of food are wasted each year. The growing demand for environmental protection coupled with the desire to conserve resources is encouraging a more efficient recovery of these wastes to produce higher value-added food ingredients, chemicals, and biofuels. The Brazilian production of sweet potato is the 15th in the world ranking, with production of 847,896 tons in 2020. The global amount of sweet potato waste represents about 7% of the entire annual harvest. In this context, the concept of sweet potato waste biorefineries arises, aiming at economic viability and sustainability within the concept of circular economy. Previous studies at GIMSCOP have shown the technical and economic feasibility of producing ethanol and distilled beverages from sweet potato. The objective of this work is to expand the range of marketable products made from sweet potato waste, allowing the full use of this food waste. The tuber unsuitable for human consumption, when going through the processes of hydrolysis, fermentation, and distillation, generates the products ethanol, distilled beverage, and residual fermentation slurry. Another aspect that has been little explored so far is the use of the aerial part of sweet potato, which, through drying, generates the tea product of sweet potato leaves, which presented a content of total phenolic compounds (19.62 ± 0.42 mg GAE.g⁻¹, on a dry basis) superior to the herbal teas evaluated, and an antioxidant capacity (153.98 ± 1.10 $\mu\text{g.mL}^{-1}$) similar to chamomile and fennel teas. The phenolic profile evaluated by LC-MS consisted of: quinic, chlorogenic, dicaffeoylquinic, caffeic, and azelaic acids; rutin and a quercetin derivative, compounds that have several health benefits. In the sensory analysis, all parameters analyzed were above the minimum acceptance rate and the overall acceptance score was 7.05 (scale 1-9), showing its commercialization potential. The fermentation of this tea by the association of acetic bacteria and yeast called SCOBY allows the production of kombucha, being the fastest growing product in the functional beverage market. Sweet potato leaf tea and green tea were mixed in different blends (0, 25, 50, 75 and 100%) to produce kombucha. The highest concentration of acetic acid was produced in kombucha with 100% green tea, decreasing as the sweet potato tea content in the blend increased. In contrast, ethanol was produced at higher concentrations in mixtures with higher amounts of sweet potato leaf tea. Results show that a blend of up to 75% of sweet potato leaf tea (118.34 ± 2.31 mg GAE.g⁻¹) can be used and still match the phenolic content of kombucha available on the market. The phenolic profile of kombucha evaluated by LC-MS consisted of the same compounds found in sweet potato leaf tea. Sweet potato leaves can also be used to produce bio-oil, biochar, and gases through the pyrolysis process. The average mass yield was 35% for bio-oil, 35% for biochar and 30% for gases. All bio-oils presented basic pH (8-9), and their main compounds identified by GC-MS were phenolic. The generated biochars are microporous and had no appreciable increase in surface area and pore volume. In the gas analysis, peaks of CO and CO₂ were identified at 350°C, and a maximum of CH₄ and H₂ at 550°C. Finally, a preliminary business model was proposed so that the implementation of modular units of automated decentralized biorefineries becomes a reality in the future.

Agradecimentos

A Deus.

À Lu e ao Jorge, pela orientação durante toda essa trajetória.

Aos meus pais, Carlos e Cleci, e à minha irmã, Cati, por sempre me apoiarem e me amarem incondicionalmente.

Ao Gui, meu companheiro de vida, meu maior incentivador.

À minha família e amigos, por compreenderem os momentos em que me fiz ausente.

Aos meus anjos de quatro patas Cookie e Snow, por fazerem meus dias mais alegres.

À Andressinha, minha irmã do coração, por estar sempre ao meu lado.

À Débora, minha parceira de laboratório, pelas várias contribuições e pela amizade.

À bolsista de iniciação científica Fabi, por me auxiliar nos procedimentos experimentais desse trabalho.

À Carol, ao Raymundo e ao Fernando, pelas contribuições técnicas e auxílio nos experimentos.

Aos técnicos da central analítica do DEQUI.

À CAPES, pelo fomento durante a pesquisa.

A todos que de alguma forma contribuíram para que este momento fosse possível.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Objetivos do trabalho.....	2
1.3 Estrutura do trabalho	3
1.4 Referências.....	4
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	5
2.1 Economia Circular.....	5
2.1.1 Visão geral da economia circular.....	5
2.1.2 Bioeconomia	8
2.1.3 Agenda 2030.....	9
2.1.4 O setor de alimentos	10
2.2 Biorrefinarias	12
2.2.1 Visão geral de biorrefinarias.....	12
2.2.2 Modelo descentralizado	14
2.3 Batata-doce	15
2.3.1 Produção.....	16
2.3.2 Composição	17
2.3.3 Parte aérea	18
2.4 Indústria de processamento de batata-doce.....	20
2.5 Etanol e álcool gel	24
2.5.1 Hidrólise.....	25
2.5.2 Fermentação alcoólica.....	26
2.5.3 Destilação	28
2.6 Bebidas destiladas.....	29
2.6.1 Shochu	30
2.6.2 Bebidas mistas gaseificadas.....	31
2.7 Torta residual	32
2.8 Chá.....	33
2.8.1 Produção.....	34
2.8.2 Extração	36
2.9 Kombucha.....	39
2.9.1 Composição	40
2.9.2 Produção.....	41
2.10 Bio-óleo, biochar e gás de pirólise	43
2.10.1 Pirólise	43
2.10.2 Bio-óleo.....	44
2.10.3 Biochar	46
2.10.4 Gás de Pirólise	47
2.11 Referências.....	47
Capítulo 3 – Food waste biorefinery advocating Circular Economy: Bioethanol and distilled beverage from sweet potato	61
3.1 Introduction.....	62
3.2 Materials and Methods	64
3.2.1 Sweet potato	64
3.2.2 Ethanol and distilled beverage production process	64
3.2.3 Economic evaluation.....	67

3.2.3.1	Costs.....	67
3.2.3.2	Considerations	69
3.2.3.3	Investment analysis	69
3.3	Results and Discussion	70
3.3.1	Ethanol and distilled beverage from sweet potato	70
3.3.2	Economic analysis.....	70
3.3.3	Costs	71
3.3.4	Scenario analysis.....	72
3.4	Conclusions.....	75
3.5	References.....	76
Capítulo 4 – A circular economy model for ethanol and alcohol-based hand sanitizer from sweet potato waste in the context of COVID-19.....		81
4.1	Introduction.....	82
4.2	Materials and Methods	84
4.3	Results and Discussion	88
4.4	Conclusions.....	92
4.5	References.....	93
Capítulo 5 – Phenolic profile and sensory evaluation of a novel herbal tea produced from sweet potato (<i>Ipomoea batatas</i>) leaves.....		97
5.1	Introduction.....	97
5.2	Material and Methods.....	99
5.2.1	Material	99
5.2.2	Moisture content.....	100
5.2.3	Tea processing	100
5.2.4	Aqueous extracts	100
5.2.5	Determination of total phenolic content (TPC)	100
5.2.6	Determination of antioxidant capacity by 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radicals (DPPH) assay	101
5.2.7	High performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)	101
5.2.8	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).....	102
5.2.9	Sensory Evaluation	102
5.2.10	Statistical analysis.....	102
5.3	Results and Discussion	102
5.3.1	Moisture content, total phenolic content, and DPPH	102
5.3.2	High performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)	104
5.3.3	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).....	106
5.3.4	Sensory Evaluation	107
5.4	Conclusions.....	108
5.5	References.....	108
Capítulo 6 – Kombucha fermentation of sweet potato (<i>Ipomoea batatas</i>) leaves: Blending effect on chemical composition and phenolic profile		113
6.1	Introduction.....	114
6.2	Material and Methods.....	115
6.2.1	Material	115
6.2.2	Sweet potato leaves' tea	116
6.2.3	Kombucha production process.....	116
6.2.4	pH.....	118
6.2.5	Determination of total phenolic content (TPC)	118

6.2.6	Determination of antioxidant capacity by 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radicals (DPPH) assay	118
6.2.7	High performance liquid chromatography	119
6.2.8	High performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)	119
6.2.9	Statistical analysis	120
6.3	Results and Discussion	120
6.3.1	pH	120
6.3.2	Total phenolic content (TPC) and DPPH	120
6.3.3	High-performance liquid chromatography (HPLC)	121
6.3.4	High performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)	124
6.4	Conclusions	127
6.5	References	127
Capítulo 7 – Avaliação preliminar do potencial da pirólise lenta como forma de agregar valor a folhas de batata-doce		133
7.1	Introdução	134
7.2	Materiais e métodos	135
7.2.1	Biomassas	135
7.2.2	Pirólise lenta	136
7.2.3	TGA	137
7.2.4	pH	137
7.2.5	TOC sólidos	138
7.2.6	TOC/TN líquidos	138
7.2.7	Karl Fischer	138
7.2.8	GC	138
7.2.9	BET/BJH	139
7.2.10	DRX	139
7.2.11	FTIR	139
7.2.12	GC-MS	139
7.3	Resultados e discussão	140
7.3.1	Rampas de aquecimento	140
7.3.2	Balanço de massa	141
7.3.3	TGA	141
7.3.4	pH	142
7.3.5	TOC sólidos	143
7.3.6	TOC/TN líquidos	143
7.3.7	Karl Fischer	145
7.3.8	Composição do gás	145
7.3.9	BET/BJH	146
7.3.10	DRX	147
7.3.11	FTIR	148
7.3.12	GC-MS	150
7.4	Conclusões	154
7.5	Referências	155
Capítulo 8 – Unidades Modulares de Biorrefinarias Automatizadas Descentralizadas: Modelo de Negócios		159
8.1	Unidades modulares de biorrefinarias descentralizadas	159
8.2	Marca	160
8.3	Modelo de negócios	161
8.4	Pesquisa de mercado	164

8.5	Premiações	166
8.6	Nível de desenvolvimento e próximas etapas	166
8.7	Referências	167
Capítulo 9 –	Considerações Finais	169
9.1	Conclusões.....	169
9.2	Sugestões de trabalhos futuros.....	170
APÊNDICES	171
APÊNDICE A – SÍNTESE, ANÁLISE E APLICAÇÕES DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO NA INDÚSTRIA DE BIOPROCESSOS: UMA REVISÃO		
		171
9.3	Revisão Teórica.....	171
9.3.1	Pontos quânticos de carbono (PQC ou C-dots)	171
9.3.2	Síntese	173
9.3.3	Caracterização	175
9.3.4	Aplicação.....	177
9.4	Referências.....	179
APÊNDICE B – PESQUISA DE MERCADO: PRODUTOS DE BATATA-DOCE		
		185

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama do sistema de economia circular. Fonte: ELLEN MACARTHUR FOUNDATION (2019).	7
Figura 2: Objetivos de desenvolvimento sustentável da Agenda 2030 da ONU.	9
Figura 3: Representação do aproveitamento da biomassa segundo o conceito de biorrefinaria. Fonte: SANTOS; COLODETTE; QUEIROZ (2013).	13
Figura 4: Diagramas esquemáticos do método de suprimento de biomassa. (a) Suprimento centralizado de biomassa; (b) suprimento descentralizado de biomassa. Fonte: adaptado de LIU; BAO (2019).	14
Figura 5: Algumas variedades de batata-doce. Fonte: EMBRAPA (2011).	17
Figura 6: Folhas de batata-doce.	18
Figura 7: Estrutura química dos ácidos clorogênicos encontrados nas folhas de batata-doce.	19
Figura 8: Tendências de consumo de batata-doce na China. Fonte: MA (2019).	20
Figura 9: Rotas de processamento propostas para a biorrefinaria de batata-doce neste trabalho.	23
Figura 10: Via de Embden-Meyerhof (glicólise). Fonte: MADIGAN et al. (2010).	27
Figura 11: Formação de etanol a partir do piruvato. Fonte: NELSON; COX (2014).	27
Figura 12: Esquema simplificado do processo de destilação do vinho para obtenção de etanol hidratado combustível. Fonte: DIAS (2008).	29
Figura 13: Lemon-do, bebida alcoólica da Coca-Cola lançada no Japão. Fonte: BBC NEWS (2018).	31
Figura 14: Bebidas alcoólicas da Coca-Cola lançadas no Brasil. Fonte: UOL (2019).	32
Figura 15: Folhas de <i>Camellia sinensis</i>	33
Figura 16: Fluxograma de produção de chás. Fonte: Adaptado de GAYLARD (2016).	36
Figura 17: Reação entre ácido gálico e reagente de Folin-Ciocalteu em meio básico.	38
Figura 18: Estrutura química da cafeína.	39
Figura 19: SCOBY (<i>Symbiotic Culture of Bacteria and Yeasts</i>).	40
Figura 20: Composição bioquímica da kombucha. Fonte: adaptado de JAYABALAN; MALBAŠA; SATHISHKUMAR (2017).	41
Figura 21: Atividade metabólica principal da kombucha. Fonte: adaptado de MARKOV et al. (2003) e VILLARREAL-SOTO et al. (2018).	42
Figura 22: Fluxograma de um processo típico de pirólise rápida. Fonte: Espindola (2014)	44
Figura 23: Bio-óleo.	44
Figura 24: Biochar.	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química média da batata-doce. Fonte: LAREO; FERRARI (2019). ...	17
--	----

Capítulo 1 – Introdução

1.1 Motivação

O uso extensivo de combustíveis fósseis criou sérias preocupações sobre a vida e o meio ambiente devido à emissão de gases de efeito estufa. Essas emissões prejudiciais afetam negativamente a natureza do planeta Terra, e isso pode ser observado pelo derretimento das geleiras, aumento do nível do mar, aumento da temperatura média e diminuição da camada de ozônio (BADGUJAR; BHANAGE, 2018).

Em 2030, estima-se que a população mundial terá alcançado o patamar de nove bilhões. A demanda por alimentos, energia e serviços associados crescerá significativamente, aumentando ainda mais a utilização de recursos naturais e as emissões de poluentes e dos gases causadores do efeito estufa (SANTOS; COLODETTE; QUEIROZ, 2013). Para lidar com a exaustão eminente de vários recursos naturais, aliada aos problemas decorrentes do excesso de resíduos gerados por um consumo dessa magnitude, impõe-se um novo paradigma de negócios: a economia circular (WEETMAN, 2019).

O reconhecimento de que o modelo da economia linear “extrair-consumir-descartar” é um modelo insustentável está na base da Agenda 2030, adotada pela Organização das Nações Unidas (ONU) em 2015. Esse plano de ação global reúne 17 objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) e 169 metas que envolvem vertentes econômicas, sociais e ambientais. Entre alguns dos ODS estão a redução das emissões de gases do efeito de estufa, a redução de resíduos, a economia energética e a utilização de energias renováveis. Nesse contexto, os ODS só poderão ser alcançados em sua plenitude substituindo o atual paradigma de produção linear por um sistema de organização econômica baseado nos pressupostos da economia circular (PEREIRA, 2021).

Segundo dados da Agência Internacional de Energia, a demanda por energia no mundo será 50% maior em 2035. Nas últimas décadas, pesquisadores em todo o mundo estão tentando gerar recursos energéticos a partir de fontes renováveis e de base biológica (BADGUJAR; BHANAGE, 2018). Um relatório especial do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) para energias renováveis,

divulgado em 2011, mostrou que a biomassa moderna, juntamente com a energia solar e eólica, está entre as três tecnologias renováveis que mais devem crescer até 2050. No Brasil, esforços têm sido feitos de modo a se levantar o potencial econômico da biomassa, segundo a ideia de utilização de fontes renováveis para uso e desenvolvimento de uma química sustentável nacional, bem como sua utilização e valorização nas chamadas biorrefinarias (SANTOS; COLODETTE; QUEIROZ, 2013). Em vista disso, a biorrefinaria, através da conversão de matéria-prima residual em produtos comercializáveis e energia, é um conceito-chave para atender às demandas futuras de maneira sustentável e atingir os objetivos da economia circular (DAEL *et al.*, 2014).

As políticas de energia do Brasil se comparam bem aos desafios de energia mais urgentes do mundo. As energias renováveis atendem a quase 45% da demanda de energia primária, tornando o setor de energia do Brasil um dos menos intensivos em carbono do mundo (IEA, 2020). De acordo com o Balanço Energético Nacional (BEN), a energia gerada por biomassa em 2018 representa 8,5 % da matriz energética brasileira (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE), 2019). Tendo em vista que o crescimento da população global também terá como consequência a alta quantidade de resíduos gerados, esses materiais residuais podem vir a ser processados em biorrefinarias para aumentar ainda mais o percentual de energia gerado por biomassa no Brasil. Como exemplo de biomassa, tem-se a batata-doce, a qual é considerada uma cultura com ótimo potencial de desenvolvimento de energia de biomassa (MA, 2019).

Sabe-se que uma enorme quantidade de resíduos é gerada pela indústria de alimentos. Estima-se que cerca de 1,3 bilhões de toneladas de alimentos sejam perdidos ou desperdiçados globalmente, representando aproximadamente um terço das partes comestíveis dos alimentos produzidos para consumo humano (FAO, 2019). Para a cultura da batata-doce, na qual o Brasil se destaca como 15^o maior produtor mundial, a quantidade global de resíduos em 2011 representou cerca de 7 % de toda a colheita (FAO, 2011), totalizando aproximadamente 60.000 toneladas de batata-doce desperdiçadas anualmente em nosso país (SISTEMA IBGE DE RECUPERAÇÃO AUTOMÁTICA (SIDRA), 2022).

O processamento dessa batata-doce residual é importante para o desenvolvimento agrícola, especialmente nos países em desenvolvimento, tendo um grande impacto na expansão das cadeias de valor, na criação de oportunidades de emprego e na redução da pobreza e da fome (WANG; WANG; ZHANG, 2008). Dessa forma, este trabalho aborda não só o processamento de batata-doce nas chamadas biorrefinarias como também aspectos relacionados a sua sustentabilidade e viabilidade técnica-econômica, discutindo as perspectivas de pesquisa e desenvolvimento para a expansão dessas indústrias.

1.2 Objetivos do trabalho

Este trabalho tem como propósito avaliar a viabilidade técnico-econômica do aproveitamento total de resíduos de batata-doce por meio do processamento em biorrefinarias descentralizadas visando gerar produtos comercializáveis de maior valor agregado seguindo o conceito de economia circular.

Os objetivos específicos são elencados na sequência:

1. Avaliar a viabilidade técnico-econômica de uma biorrefinaria de batata-doce residual para a produção de etanol e bebida destilada e seu impacto no fomento da economia circular;
2. Avaliar a viabilidade técnico-econômica de uma biorrefinaria de batata-doce residual para produção de etanol e álcool em gel dentro do conceito de economia circular, no contexto da pandemia de COVID-19;
3. Produzir chás a partir da parte aérea da batata-doce, avaliar sua aceitação sensorial e identificar e quantificar os compostos fenólicos presentes em sua composição;
4. Estudar o potencial de utilização de chá de folhas de batata-doce na produção de kombucha por meio de análises químicas;
5. Utilizar a parte aérea da batata-doce como matéria-prima para o processo de pirólise, visando produzir bio-óleo, biochar e gases de pirólise;
6. Estruturar um modelo de negócios rentável e atrativo preliminar de unidades modulares de biorrefinarias descentralizadas automatizadas para o processamento de batata-doce residual em produtos de alto valor agregado.

1.3 Estrutura do trabalho

Nesta breve introdução foi realizada a apresentação geral deste trabalho, juntamente com os principais objetivos e motivações para o seu desenvolvimento. O Capítulo II, de revisão bibliográfica, contempla a fundamentação teórica dos assuntos imprescindíveis para o delineamento correto e concepção desse trabalho, além de serem abordadas as principais pesquisas pertinentes ao escopo do mesmo.

Os Capítulos 3-7 estão apresentados em forma de artigos científicos, seguindo as normas propostas pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ). Estes capítulos são compostos por uma introdução, materiais e métodos, resultados e discussões, conclusão e as respectivas referências.

O Capítulo 8 traz um estudo preliminar da avaliação do potencial de um modelo de negócios que possibilite que os estudos realizados nessa tese se tornem realidade.

O Capítulo 9 apresenta as considerações finais, retornando aos objetivos propostos através das conclusões obtidas após a realização do trabalho.

Por fim, o Apêndice A é uma revisão teórica que servirá como base para trabalhos futuros de síntese e caracterização de pontos quânticos de carbono a partir de batata-doce residual, e o Apêndice B apresenta resultados de uma pesquisa de mercado realizada para avaliar o interesse dos consumidores nos produtos apresentados nesse trabalho.

1.4 Referências

BADGUJAR, K. C.; BHANAGE, B. M. Dedicated and Waste Feedstocks for Biorefinery: An Approach to Develop a Sustainable Society. *In: WASTE BIOREFINERY: POTENTIAL AND PERSPECTIVES*. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 3–38.

DAEL, M. Van *et al.* Development and techno-economic evaluation of a biorefinery based on biomass (waste) streams – case study in the Netherlands. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, [s. l.], v. 8, n. 5, p. 635–644, 2014.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Balço Energético Nacional 2019: Ano base 2018**. Rio de Janeiro: [s. n.], 2019.

FAO. **Food Loss and Food Waste**. [S. l.], 2019. Disponível em: <http://www.fao.org/food-loss-and-food-waste/en/>. Acesso em: 25 set. 2019.

FAO. **Statistical Website**. [S. l.], 2011. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data>. Acesso em: 18 abr. 2016.

IEA. **Brazil**. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://www.iea.org/countries/brazil>. Acesso em: 17 jan. 2020.

MA, D.-F. Global market trends, challenges, and the future of the sweet potato processing industry. *In: SWEET POTATO: CHEMISTRY, PROCESSING AND NUTRITION*. [S. l.]: Academic Press, 2019. p. 381–392.

PEREIRA, R. S. da C. O sistema de Economia Circular e a Agenda 2030: análise da evolução em Portugal. **e³ – Revista de Economia, Empresas e Empreendedores na CPLP**, [s. l.], p. 097–124, 2021.

SANTOS, F.; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J. H. de. **Bioenergia & Biorrefinaria: Cana-de-Açúcar & Espécies Florestais**. Viçosa - MG: Os Editores, 2013.

SISTEMA IBGE DE RECUPERAÇÃO AUTOMÁTICA (SIDRA). **Produção Agrícola Municipal**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1612>. Acesso em: 12 fev. 2022.

WANG, X. Z.; WANG, H.; ZHANG, B. Trends, enlightenment and countermeasures of global agricultural industry. **Agric. Prod. Process. Ind.**, [s. l.], v. 9, p. 19–20, 2008.

WEETMAN, C. **Economia Circular: conceitos e estratégias para fazer negócios de forma mais inteligente, sustentável e lucrativa**. 1. ed.ed. São Paulo: Autêntica Business, 2019.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

Este capítulo é constituído por um levantamento bibliográfico dos principais assuntos necessários para o desenvolvimento desta tese. O capítulo está dividido em 10 subseções. Inicialmente serão abordados os temas de Economia Circular e Biorrefinarias. Na sequência, é apresentada a biomassa em questão nesse trabalho – a Batata-Doce – e seu papel na Indústria de Processamento. Por fim, são apresentados os produtos propostos para o aproveitamento dessa biomassa de forma integral bem como os processos necessários para produzi-los.

2.1 Economia Circular

Economia circular pode ser definida como um modelo econômico voltado para o uso eficiente de recursos através da minimização de resíduos, retenção de valor a longo prazo, redução de recursos primários, e ciclos fechados de produtos, peças e materiais dentro dos limites de proteção ambiental e benefícios socioeconômicos. A economia circular tem potencial para levar ao desenvolvimento sustentável, enquanto dissocia o crescimento econômico das consequências negativas do esgotamento de recursos e da degradação ambiental (BABBITT *et al.*, 2018; HOFMANN, 2019; MURRAY *et al.*, 2017).

2.1.1 Visão geral da economia circular

Nos últimos 150 anos, com o desenvolvimento da fabricação em massa, adotamos um sistema linear. Extraímos materiais da natureza, produzimos bens de consumo, e ao fim os descartamos, quando não mais atendem aos propósitos originais. Esse sistema “extrair, produzir, descartar” (a economia linear) nos levou a uma situação de “sobrecarga ecológica”. A população consome por ano 1,75 planetas (GLOBAL FOOTPRINT NETWORK, 2019). Nos últimos 50 anos, destruimos ou degradamos 60% dos ecossistemas da Terra – nossos sistemas de sustentação da vida (MILLENNIUM ECOSYSTEM ASSESSMENT, 2005). A demanda humana sobre o planeta supera a biocapacidade da natureza – a capacidade de repor os recursos do planeta e de absorver resíduos, inclusive dióxido de carbono. A economia circular propõe desacoplar o crescimento das empresas do consumo de recursos. Em vez da abordagem “extrair, produzir e descartar” da economia linear, a economia circular adota uma abordagem em que usamos recursos, em

vez de consumir recursos, e elimina os resíduos na concepção do produto, não no descarte do lixo. A economia circular é muito mais ambiciosa do que a reciclagem de materiais ou “zero lixo para os aterros sanitários”. Ela amplia a cadeia de valor para abranger todo o ciclo de vida do produto, do início ao fim, incluindo todos os estágios de fornecimento, fabricação, distribuição e vendas. Pode envolver a recriação do produto, o uso de diferentes matérias-primas, a criação de novos subprodutos e coprodutos e a recuperação do valor das antigas sobras dos materiais usados no produto e no processo (WEETMAN, 2019).

A economia circular se apoia em três princípios: (i) preservar e aprimorar o capital natural, controlando estoques finitos e equilibrando os fluxos de recursos renováveis; (ii) otimizar o rendimento de recursos, fazendo circular produtos, componentes e materiais no mais alto nível de utilidade o tempo todo, tanto no ciclo técnico quanto no biológico; e, (iii) estimular a efetividade do sistema, revelando e excluindo as externalidades negativas desde o princípio (ELLEN MACARTHUR FOUNDATION, 2013). Ou seja, para ser possível, ela implica em uso da alta tecnologia em todos os elos da cadeia, cria inovações, oportunidades de negócios e empregos em diversos níveis de capacitação. É uma abordagem intensiva em mão-de-obra e com alto índice de formalização. O modelo defende a reutilização de produtos, peças e matérias-primas, em ciclos contínuos, sem o descarte no meio ambiente. Também exige novas fases de manufatura, como a remanufatura, o reparo e a reciclagem, áreas de mão-de-obra intensiva e com grande potencial de criação de empregos (OHDE *et al.*, 2018).

O modelo distingue ciclos biológicos e técnicos (Figura 1). Em ciclos biológicos, os alimentos e materiais de base biológica retornam ao sistema por meio de processos como compostagem e digestão anaeróbica. Esses ciclos regeneram sistemas vivos (como o solo), que fornecem recursos renováveis à economia. Os ciclos técnicos recuperam e restauram produtos, componentes e materiais por meio de estratégias como reutilização, reparo, remanufatura ou (como último recurso) reciclagem. A tecnologia digital tem o poder de apoiar a transição para uma economia circular por meio do aumento significativo da virtualização, desmaterialização, transparência e inteligência orientada por *feedback* (ELLEN MACARTHUR FOUNDATION, 2019).

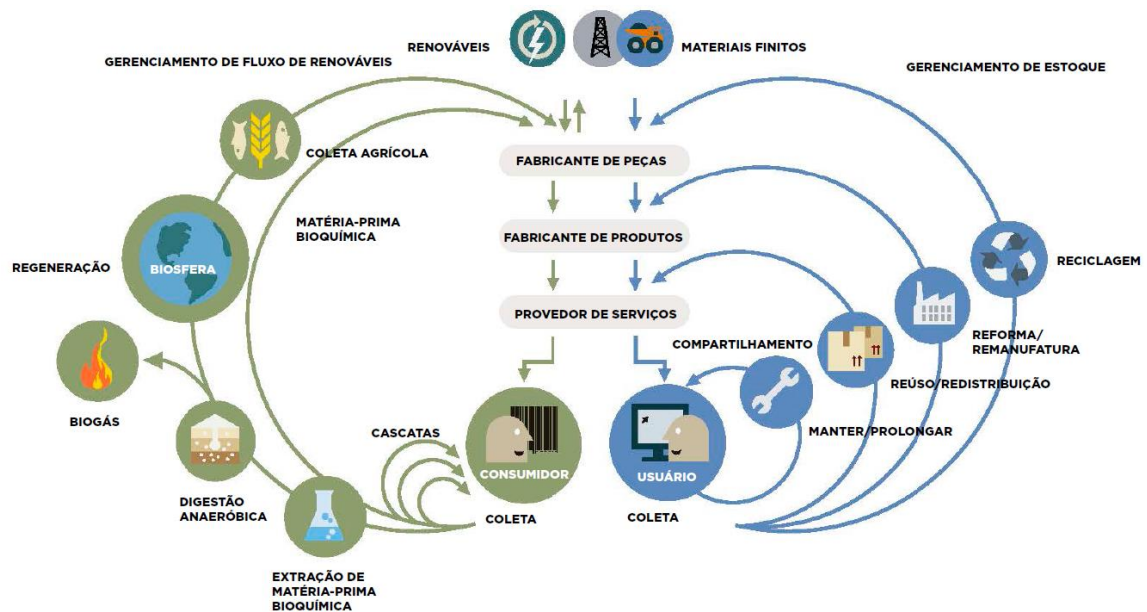


Figura 1: Diagrama do sistema de economia circular. Fonte: ELLEN MACARTHUR FOUNDATION (2019).

A economia circular já é uma realidade no Brasil. Quando analisamos outros países, normalmente o consumo é muito distante da produção e, com isso, o ciclo reverso, além de muito caro, é complexo. Por condições geográficas e históricas, o Brasil conta com vários elos das cadeias produtivas, desde a extração dos recursos naturais até o consumo. Isso facilita muito a criação de sistemas reversos, onde o *output* do consumo pode ser conduzido à indústria novamente. Um dos grandes exemplos é o Sintronic, um centro de inovação em sustentabilidade localizado em Sorocaba, interior do Estado de São Paulo, que é um dos pioneiros globais em soluções voltadas à aplicação do conceito de economia circular. É um centro de referência que oferece soluções completas em reciclagem, já que integra logística reversa, processamento dos materiais, investimentos em pesquisa e desenvolvimento, inclusão social e educação ambiental. O centro surgiu da parceria de duas empresas do mercado de eletrônicos: a Flex, uma fabricante global de equipamentos, e a HP, uma das líderes globais em padrões de sustentabilidade. Ao analisar o mercado brasileiro, os executivos dessas empresas vislumbraram que seria possível utilizar o resíduo eletroeletrônico como matéria-prima para a cadeia produtiva. A iniciativa deu certo e, hoje, o Sintronic conta com mais de 30 clientes de grande porte dos setores eletrônico, financeiro e público (OHDE *et al.*, 2018).

Uma economia circular depende do valor dos recursos maximizados indefinidamente, exigindo que praticamente nenhum desperdício irreversível ocorra. A biomassa é altamente significativa em uma economia circular em termos de produtos materiais e fornecimento de energia. Para estabelecer uma bioeconomia circular, as implicações práticas do uso de biomassa precisam ser apreciadas pelas partes interessadas em toda a cadeia de valor, desde o design do produto até o gerenciamento de resíduos (SHERWOOD, 2020). A principal área de preocupação em relação à biomassa em fim de vida é o desperdício de alimentos (que pode ser expandido para todos os resíduos orgânicos), devido ao seu volume e significado emocional para os consumidores (MAK *et al.*, 2020; NIZAMI *et al.*, 2017).

2.1.2 Bioeconomia

Bioeconomia ou economia sustentável é uma área de estudo que propõe um novo modelo de produção, focado em sistemas, produtos e serviços sustentáveis – ou seja, menos dependentes da exploração de recursos naturais. Esse modelo prevê, essencialmente, a troca de insumos fabricados a partir de combustíveis fósseis e outras fontes esgotáveis por produtos verdes, oferecidos através de materiais e processos que não prejudiquem os ecossistemas (FIA, 2021).

A bioeconomia atual faz uso intensivo de novos conhecimentos científicos e tecnológicos, gerados a partir de áreas de ponta como a biotecnologia industrial, genômica, biologia sintética, bioinformática, química de renováveis, robótica, tecnologias de informação, nanotecnologia, entre outras. Vale destacar também que o potencial da bioeconomia não se restringe à produção de bioenergia, mas envolve também a produção de plásticos biodegradáveis, biopolímeros, biopesticidas, pigmentos, alimentos funcionais e biofortificados, medicamentos, fragrâncias e cosméticos. Com os avanços da biologia sintética e a enorme riqueza natural brasileira, a tendência é que surjam cada vez mais biofármacos, bioinsumos e bioprodutos. Em um país megabiodiverso como o Brasil, dono da maior biodiversidade de flora e fauna do planeta – com mais de 100 mil espécies animais e cerca de 45 mil vegetais conhecidas – é premente investir em um modelo econômico baseado no uso sustentável de recursos naturais. Quando bem caracterizados e racionalmente explorados, esses recursos podem contribuir de forma efetiva para alavancar a bioeconomia nacional (EMBRAPA, 2022).

Dados da Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD) mostram que a bioeconomia movimentava aproximadamente 2 trilhões de euros e gera emprego para 22 milhões de pessoas. Estudos da organização apontam que a bioeconomia responderá, até 2030, por 2,7% do Produto Interno Bruto (PIB) dos seus países membros, percentual que poderá ser ainda maior em países como o Brasil, que dispõe de grande biodiversidade e políticas públicas para fortalecer as cadeias produtivas que utilizam os recursos naturais de forma sustentável e consciente (EMBRAPA, 2022). Além disso, as atividades do setor estão no cerne de pelo menos metade dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU, desde a segurança alimentar até a garantia de acesso à energia e saúde (OECD, 2009).

Outro aspecto a ser ressaltado é a capacidade de integrar agricultura e indústria, tornando-as parte do mesmo processo no desenvolvimento econômico. No Brasil, a bioeconomia tem potencial para utilizar e aprimorar toda a multifuncionalidade da agricultura em prol da produção de alimentos, fibra, energia, prestação de serviços ambientais e ecossistêmicos, química verde e novos insumos. A tendência é buscar soluções inovadoras e sustentáveis, que assegurem ao mesmo tempo a biodiversidade e a proteção ambiental. Adicionalmente, a competência em bioenergia, agricultura e biotecnologia faz do Brasil um dos protagonistas no cenário da bioeconomia em nível mundial. Uma das tendências mais fortes hoje no país é a utilização de biomassa integral ou residual como matéria-prima para desenvolvimento de diversos bioprodutos com potencial de uso em diferentes setores da economia. A expectativa é reduzir a dependência de recursos de fontes fósseis e o impacto sobre a biodiversidade e o meio ambiente (EMBRAPA, 2022)

Segundo dados da Associação Brasileira de Bioinovação (ABBI), o setor de biotecnologia industrial – um dos segmentos da bioeconomia – pode agregar, nos próximos 20 anos, aproximadamente US\$ 53 bilhões anuais à economia brasileira e cerca de 217 mil novos postos de trabalhos qualificados. Para isso, as empresas do setor precisariam investir aproximadamente US\$ 132 bilhões ao longo desses 20 anos. Uma das prioridades para a bioeconomia poder avançar no Brasil está no aprimoramento da legislação, tanto de normas relacionadas ao uso da biodiversidade quanto para inovação e propriedade intelectual. Outro tema que precisa ser regulamentado é a questão dos bioinsumos para fabricar fertilizantes e defensivos. Pesquisa da *Annual Biocontrol Industry Meeting* (Abim) estima que o mercado mundial de bioinsumos gira em torno de US\$ 5,2 bilhões, com taxa de crescimento superior a 15% ao ano. A previsão é de que o setor dobre de tamanho até 2025 e chegue a US\$ 11,2 bilhões. As soluções inovadoras da bioeconomia, em especial aquelas provenientes do uso da biotecnologia industrial, fornecem uma contribuição vital na transição das atuais práticas econômicas não-sustentáveis, para sistemas industriais renováveis – a economia circular e de base biológica – aliando inovação e sustentabilidade para a solução dos principais desafios globais (PORTAL DA INDÚSTRIA, 2022).

2.1.3 Agenda 2030

Em setembro de 2015, líderes mundiais e representantes da sociedade civil reuniram-se na sede da ONU, em Nova York, e decidiram um plano de ação para erradicar a pobreza, proteger o planeta e garantir que as pessoas alcancem a paz e a prosperidade. Esse plano, conhecido como Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, resultou na criação de 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) (Figura 2) e 169 metas (NAÇÕES UNIDAS BRASIL, 2015).



Figura 2: Objetivos de desenvolvimento sustentável da Agenda 2030 da ONU.

Os ODS se constroem sobre o legado dos Objetivos de Desenvolvimento do Milênio e concluirão o que estes não conseguiram alcançar. Eles buscam concretizar os direitos humanos de todos e equilibram as três dimensões do desenvolvimento sustentável: a econômica, a social e a ambiental (NAÇÕES UNIDAS BRASIL, 2015).

Há interrelações entre o ODS 12 (consumo e produção responsáveis) e o ODS 9 (indústria, inovação e infraestrutura) com a bioeconomia, ao estimularem a utilização de insumos de base renovável concomitante ao uso eficiente de recursos. Pode-se relacionar o uso eficiente de recursos com a abordagem do uso da biomassa em cascata e também com as biorrefinarias (BUENO; TORRES, 2022).

O princípio do uso da biomassa em cascata se originou no setor florestal com a proposta de maximizar a eficiência de recursos e diminuir a emissão de gases de efeito estufa. Esse princípio tem sido utilizado nas discussões sobre bioeconomia e, em termos práticos, significa explorar primeiro a biomassa para a produção de produtos de maior valor agregado, por exemplo, medicamentos, fármacos; passando para a produção de produtos químicos de base renovável; alimentos; até chegar na produção de biocombustíveis. O uso em cascata implica em um processo de sistema linear em que a biomassa vai sendo sucessivamente utilizada até chegar à produção de energia, no entanto, nem todas as biomassas são adequadas para múltiplos e sucessivos usos (BUENO; TORRES, 2022).

Outro conceito complementar e importante na bioeconomia, que também trata da utilização eficiente de recursos, é o de biorrefinarias. A biorrefinaria é análoga à refinaria de petróleo da indústria petroquímica e envolve o processamento sustentável de biomassa em uma variedade de produtos e energia em que produtos se referem a produtos intermediários e finais, ou seja, alimentos, rações, materiais e produtos químicos. Um exemplo da abordagem de uso eficiente de recursos como uma biorrefinaria é o do setor sucroalcooleiro no Brasil. Os subprodutos do processamento de cana-de-açúcar, como torta de filtro, vinhaça e bagaço, são usados para a geração de biogás ou bioeletricidade em vez de serem eliminados como resíduos. Esses subprodutos podem também ser insumos para novos tipos de produtos, como ingredientes ou fármacos (BUENO; TORRES, 2022).

2.1.4 O setor de alimentos

O Banco Mundial avalia o setor de alimentação e agricultura em cerca de US\$ 7,8 trilhões, ou 10% do PIB global. A agricultura, direta ou indiretamente, emprega cerca de dois bilhões de pessoas, mais de um quarto da população global. Algumas das maiores empresas globais são produtoras de alimentos e bebidas, como Coca-Cola, Danone, Mondelez International, Nestlé, Pepsico e Unilever (WEETMAN, 2019).

O setor de ASOUT (Agricultura, Silvicultura e Outros Usos da Terra) é responsável por 24% das emissões gerais de gases do efeito estufa. Essas emissões provêm do desmatamento e de atividades agrícolas relacionadas à pecuária, ao gerenciamento do solo e de nutrientes, decorrentes da produção de alimentos, fibras, combustível e da maneira como administramos a terra. A produção de alimentos é um grande componente do ASOUT, mas é apenas um elemento de um sistema alimentar mais amplo que conecta

todas as atividades relacionadas aos alimentos que ingerimos (cultivo, colheita, processamento, embalagem, transporte, comercialização, consumo e descarte de alimentos e itens relacionados a alimentos) (IRP, 2016). A perda e o desperdício de alimentos causaram entre 8 e 10% das emissões dos gases responsáveis pelo aquecimento global no período de 2010-2016 (IPCC, 2019).

As emissões totais do sistema alimentar devem aumentar mais de um terço, passando de 8,4 bilhões de toneladas de CO₂ para 11,4 bilhões de toneladas de CO₂ em 2050. Mais de 60% desse total se refere à produção de alimentos. Além da produção, uma alta proporção de emissões do sistema alimentar está associada ao uso de energia ao longo da cadeia logística de alimentos, como processamento, transporte e refrigeração. O desperdício de alimentos também gera emissões, tanto diretas, durante a decomposição, quanto indiretas, associadas ao processamento, transporte, armazenamento e superprodução (ELLEN MACARTHUR FOUNDATION, 2019). O volume de alimentos jogados fora em toda a cadeia de suprimentos soma cerca de 30% da produção geral, tornando os resíduos alimentares um dos principais contribuintes para as emissões do sistema alimentar (FAO, 2012).

O uso de princípios de economia circular para reduzir as emissões geradas pelo sistema de alimentos é crucial para combater as mudanças climáticas e é capaz de gerar outros benefícios para o sistema. Uma economia circular aplicada à maneira como produzimos e gerenciamos os recursos alimentares poderia reduzir as emissões em 49% ou 5,6 bilhões de toneladas de CO₂, reduzindo quase pela metade as emissões desse setor em 2050. Essa oportunidade é impulsionada por medidas que eliminam os resíduos desde o princípio e mantêm os materiais em uso, juntamente com a expansão das práticas agrícolas regenerativas (ELLEN MACARTHUR FOUNDATION, 2019).

As empresas estão reconsiderando os métodos de produção para recuperar valor dos ingredientes e dos *inputs* dos processos. A British Sugar gera 25% de sua receita com subprodutos oriundos dos fluxos de resíduos da produção de açúcar. A empresa vende solo superficial para paisagismo, agregados para construção, alimentos para animais, produtos químicos para a indústria de cosméticos, tomates especiais, combustíveis de bioetanol, CO₂ liquefeito para refrigerantes e eletricidade para a rede nacional. A geração de energia com base em resíduos torna-se cada vez mais eficaz à medida que se desenvolve a tecnologia e muitas empresas, como McDonalds, reciclam óleo de cozinha para produzir combustível. As empresas de laticínios Arla Foods Ingredients e Danone criaram novos produtos proteicos usando soro de leite do processo de fabricação de iogurtes. Também estão surgindo negócios baseados inteiramente em fluxos circulares. A Imperfect compra produtos disformes (rejeitados pelos varejistas) diretamente dos agricultores e os vende com desconto de 30% a 50% para os assinantes. A FoPo produz pó alimentar a partir de frutas que estão próximas do fim da validade, ou apenas feias, como ingrediente alimentar para bolos e sorvetes, preservando os nutrientes, o aroma e os sabores. A Horizon Proteins está desenvolvendo processos para recuperar e reutilizar proteínas e energia de subprodutos de fermentação e destilaria para uso como alimentos sustentáveis e nutritivos na criação de salmão. A EnviroFlight usa sobra de cervejarias, de produção de etanol e de alimentos pré-consumo como matéria-prima para larvas de mosca soldado-negro, que então ingerem e bioconvertem o material, transformando-o

em alimento com muita proteína e pouca gordura para espécies de peixes onívoros e também benéfico para aves e suínos. Brocklesby, Olleco e ReFood estão gerando energia e outros subprodutos na base de sobras, como gorduras (WEETMAN, 2019).

Um exemplo que procura incorporar a reciclagem de ciclo fechado visando recuperar inputs técnicos para reutilização e extrair o mais alto valor e benefícios dos inputs biológicos é a casca de laranja produzida como resíduo do suco de laranja processado para venda em garrafas ou em caixas de papelão. Em vez de simplesmente remetê-la para compostagem ou aproveitá-la como fonte de energia, pode-se, primeiramente, extrair desse refugo vários subprodutos valiosos. A casca pode ser fonte de óleos essenciais de laranja, para venda a fabricantes de produtos cosméticos e farmacêuticos, e as fibras podem tornar-se agente espessante para alimentos processados. Mesmo em menor escala, é possível encontrar usos produtivos para os resíduos – alguns hotéis de luxo usam o resíduo de seus sucos de laranja feitos na hora para produzir a própria marmelada. Recuperar energia de resíduos é melhor do que descartar resíduos em aterros sanitários ou na condição de efluentes, mas essa solução talvez não seja a mais valiosa e proveitosa. Produtos químicos de alto valor agregado podem estar incorporados nos fluxos de resíduos, e o biorrefino talvez seja uma maneira de extraí-los, mantendo a possibilidade de usar o refugo remanescente para geração de energia e compostagem (WEETMAN, 2019).

2.2 Biorrefinarias

Biorrefinaria é o processamento sustentável de biomassa em um espectro de produtos comercializáveis (alimentos, rações, materiais, produtos químicos) e energia (combustíveis, energia, calor) (IEA BIOENERGY, 2012). Os tipos de biomassa incluem culturas alimentares, plantas gramíneas e lenhosas, resíduos da agricultura ou silvicultura, algas e componentes orgânicos de resíduos municipais e industriais (NREL, 2019).

2.2.1 Visão geral de biorrefinarias

Os principais componentes estruturais da biomassa terrestre são celulose, hemiceluloses e lignina. Estes são os polímeros que formam madeira e palha, por exemplo. Porções de plantas podem incluir amido, açúcares livres, proteínas e óleos vegetais (triacilgliceróis). Algumas culturas também fornecem uma fonte de óleos essenciais e outros metabólitos secundários de alto valor. Os processos de separação e valorização da biomassa são a função de uma biorrefinaria. Uma biorrefinaria sem resíduos utiliza todos os componentes de biomassa disponíveis para produzir produtos e energia, consistentes com o objetivo fundamental de uma economia circular (SHERWOOD, 2020).

Em uma escala de valoração econômica, apresentada na Figura 3, os produtos químicos desenvolvidos a partir da biomassa são os que possuem maior potencial em agregar valor a uma cadeia produtiva agro energética, em função da participação estratégica da indústria química no fornecimento de insumos e produtos finais a diversos setores da economia, como: petroquímico, farmacêutico, automotivo, construção, agronegócio, cosméticos etc. Biocombustíveis e materiais estão em um segundo patamar

de valoração, seguidos por energia e insumos químicos, como fertilizantes e defensivos agrícolas (SANTOS; COLODETTE; QUEIROZ, 2013).

No Brasil, esforços têm sido feitos de modo a se levantar o potencial econômico da biomassa, segundo a ideia de utilização de fontes renováveis para uso e desenvolvimento de uma química sustentável nacional, bem como sua utilização nas biorrefinarias. É importante destacar que o aproveitamento da biomassa agro energética residual é fundamental para viabilizar a produção dos biocombustíveis (SANTOS; COLODETTE; QUEIROZ, 2013). No desenvolvimento de energia de biomassa, se o produto não puder fazer parte de uma cadeia industrial de biorrefinaria, como a coprodução de alimentos, produtos químicos e produtos energéticos, isso causará problemas como a baixa taxa de utilização de matérias-primas, o alto custo de produção e a dificuldade em lidar com poluentes (MA, 2019).

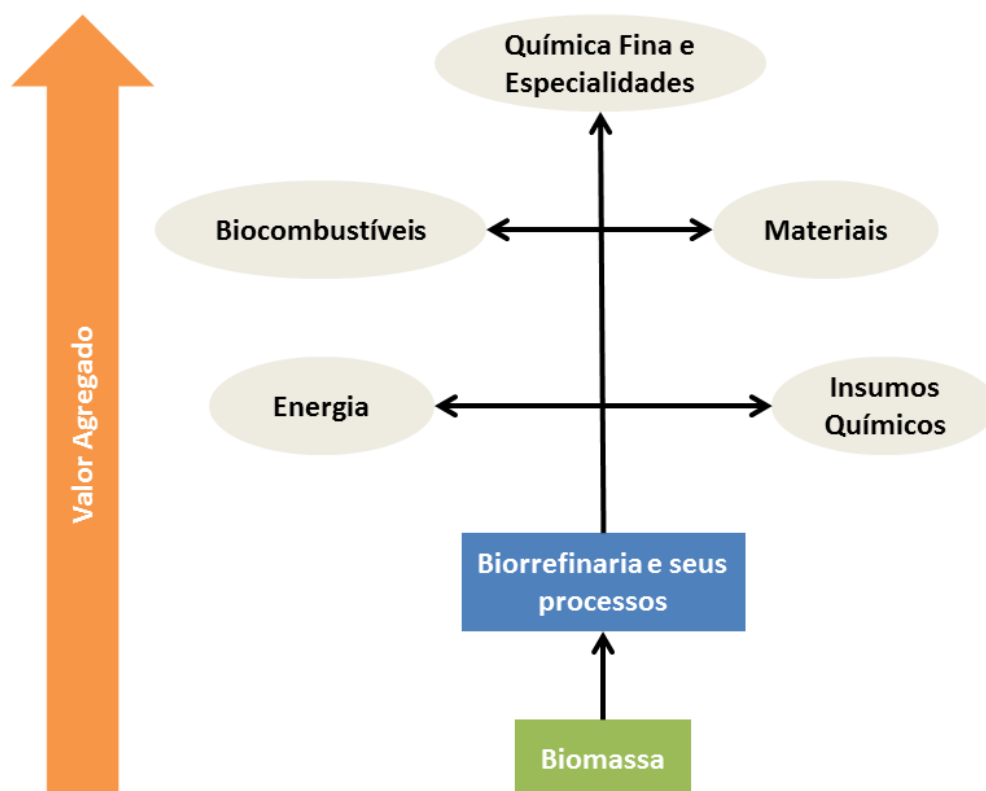


Figura 3: Representação do aproveitamento da biomassa segundo o conceito de biorrefinaria. Fonte: SANTOS; COLODETTE; QUEIROZ (2013).

O desperdício inevitável de alimentos interceptado na cadeia de suprimentos é uma fonte potencial de produtos químicos e materiais que podem contribuir para uma bioeconomia circular como matéria-prima para produtos de alto valor. O desperdício alimentar não comestível (cascas, espigas, etc.) pode ser sujeito à extração, digestão, fermentação, modificação química e pirólise (NAYAK; BHUSHAN, 2019). Muitos dos intermediários de base biológica produzidos por essas tecnologias são os mesmos, independentemente de serem produzidos a partir de resíduos de alimentos ou de biomassa bruta, porque são os produtos termodinâmicos da pirólise e desidratação de carboidratos (por exemplo, 5-hidroximetilfurfural), ou a consequência de processos

biológicos definidos (por exemplo, etanol) (JING *et al.*, 2019; MIKA; CSÉFALVAY; NÉMETH, 2018).

2.2.2 Modelo descentralizado

Existem dois métodos de suprimento de biomassa para uma biorrefinaria. A primeira opção é o suprimento centralizado tradicional (Figura 4 (a)), no qual os resíduos da colheita são coletados de uma área circular com a usina de biorrefinarias no centro. A segunda opção é o método descentralizado de suprimento de biomassa (Figura 4 (b)), no qual a operação de pré-tratamento é descentralizada das usinas centrais de biorrefinarias para os depósitos de coleta de biomassa para pré-processamento (remoção de poeira, moagem), pré-tratamento, armazenamento e transporte para as centrais (LIU; BAO, 2019).

(a) Suprimento centralizado de biomassa

(b) Suprimento descentralizado de biomassa

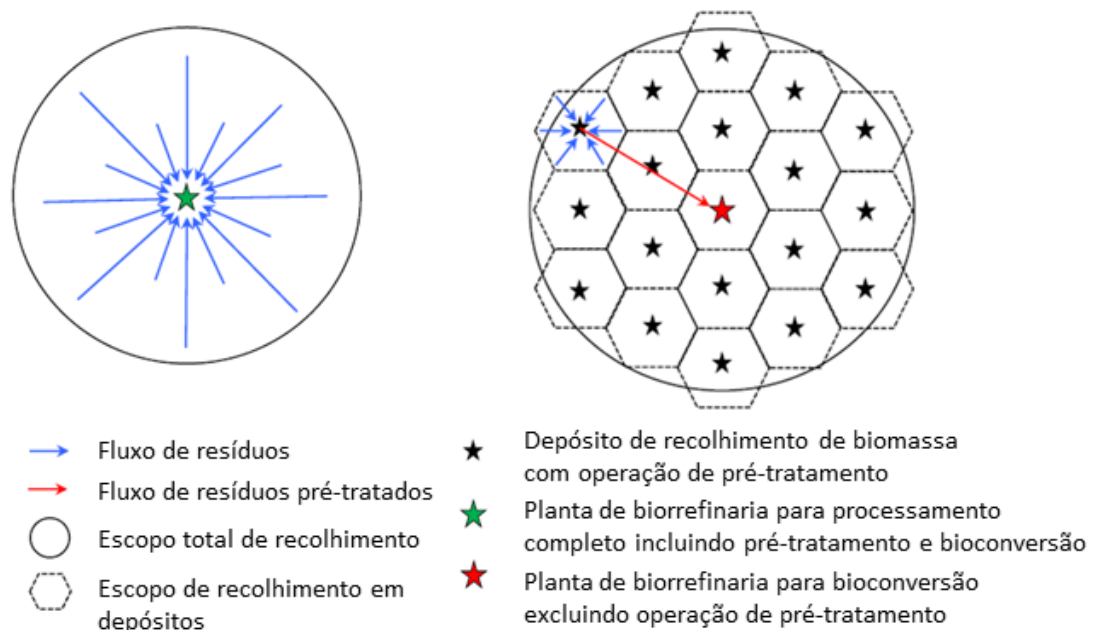


Figura 4: Diagramas esquemáticos do método de suprimento de biomassa. (a) Suprimento centralizado de biomassa; (b) suprimento descentralizado de biomassa.

Fonte: adaptado de LIU; BAO (2019).

O custo de transporte dos resíduos das culturas depende muito do volume e não do peso. Ao realizar essa operação descentralizada de pré-tratamento nos depósitos, o custo de transporte da biomassa densificada é reduzido significativamente (LIU; BAO, 2019). A configuração descentralizada pode melhorar o gerenciamento de recursos agrícolas pelo pré-tratamento da matéria-prima e a valorização local dos coprodutos, contribuindo assim para a minimização do transporte geral, além de aumentar e diversificar as receitas do depósito por meio da criação de um novo setor econômico sustentável que gera empregos regionais (LEMIRE *et al.*, 2019).

As pesquisas do nosso Grupo de Pesquisa, o GIMSCOP (Grupo de intensificação, modelagem, simulação, controle e otimização de processos), são direcionadas para o modelo descentralizado de produção. Borges (2010) propôs um modelo de biorrefinaria

com estrutura descentralizada e menor escala. Segundo a autora, o fato de a biomassa ser um recurso disponível de forma descentralizada – como é o caso da batata-doce – torna possível que se estabeleça um modelo de processamento com a mesma estrutura. Esse modelo possui vantagens em relação ao centralizado, tais como: redução de custos logísticos, aproveitamento do potencial das culturas regionais, redução do impacto ambiental através da diversificação de culturas, produção integrada de alimentos, biocombustíveis e energia e do reaproveitamento de resíduos do processamento nas propriedades rurais próximas. Além disso, do ponto de vista social, ao diversificar o portfólio de produtos do agricultor e agregar valor aos mesmos, favorece-se o aumento da distribuição de renda.

Em contraponto, existem vários aspectos a serem estudados e definidos a fim de viabilizar a implantação de unidades neste modelo. A principal questão é a como descentralizar a produção sem perder eficiência. Para isso, sugere-se investir em unidades automatizadas, porém, ao mesmo tempo, baratas. Entre outros pontos importantes estão a definição da capacidade de produção ótima, a escolha da melhor combinação de matérias-primas, a qualificação da mão-de-obra local para operar estas unidades e a regulação da comercialização dos produtos. Uma sugestão proposta por Borges foi o monitoramento remoto das unidades. Assim, o custo de mão-de-obra especializada para diagnóstico e solução de problemas seria dividido entre todas as unidades monitoradas (BORGES, 2010).

O modelo descentralizado parece apropriado à estrutura fundiária do RS. Dentre os estabelecimentos agropecuários mapeados pelo Censo Agropecuário 2017, mais de 60% possuíam menos de 20 hectares. Em conjunto, esses estabelecimentos ocupavam apenas 8,6% da área agropecuária (FEIX; LEUSIN JÚNIOR, 2019). Por isso, acredita-se que existe um espaço para produção de produtos a base de batata-doce por associações ou cooperativas de pequenos e médios produtores rurais que destinariam parte da sua colheita a essa biorrefinaria.

Além disso, no modelo descentralizado de produção das biorrefinarias de batata-doce, é possível utilizar o próprio etanol produzido a partir de batata-doce para suprir o consumo interno da fábrica, incluindo o abastecimento de caminhonetes para o transporte da matéria-prima pré-processada dos depósitos para a planta central. Também, é proposto um modelo de negócio em que a batata-doce *in natura* é levada até os mercados, e, ao mesmo tempo, as batatas-doces não comercializadas que começam a apodrecer são trazidas de volta à fábrica, para que assim esse resíduo seja aproveitado para produção de mais etanol para o transporte.

2.3 Batata-doce

A batata-doce (*Ipomoea batatas*) é uma planta de elevado valor econômico e alimentício e pode ser considerada uma das fontes de segurança alimentar de inúmeras populações rurais como cultura de subsistência, principalmente daquelas situadas em regiões pobres. Trata-se de uma cultura rústica com grande potencial para o desenvolvimento tecnológico, sendo originária das regiões tropicais da América Central e do Sul (EMBRAPA, 2008). A cultura da batata-doce apresenta elevada adaptabilidade ao ambiente tropical, com grande importância na alimentação humana, principalmente

como fonte de carboidratos, além do expressivo potencial para ração animal, industrialização de amido e fabricação de álcool combustível (SILVA; LOPES; MAGALHÃES, 2002). Nas regiões tropical e subtropical, o período de colheita é de aproximadamente 4-6 meses. Práticas adequadas de conservação pós-colheita e material genético altamente produtivo são usados para obter suprimento ao longo do ano (JIN *et al.*, 2012; VILARÓ *et al.*, 2009).

As raízes, folhas e caules da batata-doce são todos comestíveis e nutritivos. Como uma cultura versátil, a batata-doce pode ser usada para uma ampla variedade de finalidades. As raízes e folhas da batata-doce são ricas em amido, proteínas, fibras alimentares, lipídios, polifenóis, carotenóides, vitaminas e elementos minerais como potássio e cálcio, dependendo das diferentes variedades. A batata-doce também pode ser utilizada como matéria-prima para extrair diferentes componentes funcionais com maior valor nutricional (MU; SINGH, 2019).

2.3.1 Produção

A batata-doce é classificada como a sétima safra alimentar mais importante do mundo e tem uma grande contribuição para a fonte de nutrição energética e fito química (SHEKHAR *et al.*, 2015). Mais de 90% da produção atual de batata-doce do mundo ocorre na Ásia e na África, sendo a China o maior país produtor. Outros produtores relevantes são Indonésia, Vietnã e Índia na Ásia; Nigéria, Uganda, Tanzânia, Etiópia, Madagascar, Angola e Moçambique na África; e Brasil e EUA nas Américas (LAREO; FERRARI, 2019).

A produção brasileira de batata-doce é a 15ª no ranking mundial, com produção de 847.896 toneladas em 2020 (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO), 2022), obtidas em uma área de 59.790 hectares e rendimento médio de 14.255 kg.ha⁻¹. Dentre as regiões brasileiras produtoras de batata-doce, a região Sul se destaca com uma produção anual de 210.705 toneladas, o que corresponde a 24,85% da produção nacional, com ênfase para o Rio Grande do Sul, responsável por 15,76% da produção do país (SISTEMA IBGE DE RECUPERAÇÃO AUTOMÁTICA (SIDRA), 2022).

A quantidade global de resíduos de batata-doce em 2011 representou cerca de 7% de toda a colheita (FAO, 2011), o que no Brasil representaria aproximadamente 60 mil toneladas de batata-doce desperdiçadas anualmente. Este resíduo também pode contribuir para a realização do conceito de economia circular.

Existe uma grande variabilidade genética nas características de cor (branca a amarela, laranja e roxa profunda) e no conteúdo de polpa, textura e matéria seca da batata-doce, associada a seus usos (Figura 5). Existem muitas variedades de batata-doce, que diferem em sabor, textura, composição e rendimento. Diferentes países e regiões têm preferências em tipos variados, associados a usos e costumes locais (LAREO; FERRARI, 2019). O melhoramento genético da colheita permitiu melhorar a qualidade comercial, a precocidade da colheita, o rendimento, a conservação e a disponibilidade do produto ao longo do ano. Em geral, essas cultivares também apresentam uma melhora significativa nos aspectos agrônômicos, facilitando o cultivo e a colheita em forma mecanizada (VILARÓ *et al.*, 2009).



Figura 5: Cultivares de batata-doce utilizadas nos procedimentos experimentais deste trabalho: (a) BRS Cuia, (b) BRS Rubissol e (c) BRS Amélia. Fonte: EMBRAPA (2011).

Dentre os cultivares de batata-doce encontrados no Brasil está a BRS Cuia que foi selecionada a partir de plantas provenientes da região de Pelotas (RS). As batatas apresentam boa uniformidade, forma redondo-alongada com dimensões aproximadas de 15 cm por 20 cm. Tanto a casca como a polpa apresentam cor creme, mas em tonalidades diferentes. Muito produtiva, supera em muito as médias de produção nacional e a do Rio Grande do Sul. Em ensaios experimentais, produziu em média 40 toneladas por hectare, podendo chegar a 60 toneladas por hectare. Além de excelente para consumo doméstico, devido ao tamanho relativamente grande das batatas, mostra boa adequação ao processo industrial. Constitui-se em fonte de energia devido ao alto teor de amido (26,28 %) e, conseqüentemente, de glicose (29,20 %) (EMBRAPA, 2011).

2.3.2 Composição

Independente da variedade de batata-doce, quando comparada com outras estruturas vegetais amiláceas, possui, por exemplo, maior teor de matéria seca, carboidratos, lipídios, cálcio e fibras do que a batata branca, mais carboidratos e lipídios do que o inhame e mais proteína do que a mandioca (EMBRAPA, 2008). A batata-doce fresca contém alto teor de água, porém a maior parte de sua matéria seca é amido. Ela também contém açúcares solúveis simples, como glicose, frutose e sacarose, que resultam no sabor doce da raiz da batata-doce, menores quantidades de fibras, proteínas e pequenas quantidades de carotenos, tiamina, riboflavina, niacina, potássio, zinco, cálcio, ferro e vitaminas A e C (EL SHEIKHA; RAY, 2017; WANG; NIE; ZHU, 2016). A Tabela 1 apresenta a composição química média da batata-doce.

Tabela 1: Composição química média da batata-doce. Fonte: LAREO; FERRARI (2019).

Umidade (%)	70
Amido (% m/m b.s.)	64
Carboidratos totais (% m/m b.s.)	80
Fibras (% m/m b.s.)	3,5
Proteínas (% m/m b.s.)	4,5
Lipídeos (% m/m b.s.)	0,7
Cinzas (% m/m b.s.)	3,1

A batata-doce se tornou foco de pesquisa nos últimos anos devido às suas propriedades nutricionais e funcionais únicas (WANG; NIE; ZHU, 2016). Carboidratos

bioativos, proteínas, lipídios, carotenoides, antocianinas, ácidos fenólicos conjugados e minerais representam nutrientes versáteis em diferentes partes (tubérculos, folhas e caules) da batata-doce. O amido de raiz de batata-doce com suas propriedades físico-químicas únicas é particularmente valorizado como um ingrediente alimentar funcional (ZHU; WANG, 2014). As batatas doces de polpa amarela e laranja contêm uma mistura de ácidos fenólicos (majoritariamente, ácidos hidroxicinâmicos) e têm níveis relativamente altos de carotenoides (majoritariamente, β -caroteno). A batata-doce de polpa roxa possui altos níveis de antocianinas aciladas e outros fenólicos com atividades antioxidantes e anti-inflamatórias (GRACE *et al.*, 2014). As antocianinas da batata-doce roxa possuem grupos glicosil acilados aromáticos e exibem relativamente alta tolerância ao pH e termoestabilidade (KIM *et al.*, 2012). A composição química da batata-doce contribui para seus vários benefícios à saúde, como efeitos antioxidantes, hepatoprotetores, antimicrobianos, antiobesidade, anti-inflamatórios, antidiabéticos, antitumorais e antienvhecimento (WANG; NIE; ZHU, 2016).

2.3.3 Parte aérea

As folhas de batata-doce (Figura 6) são as partes aéreas da planta e têm um alto valor nutricional e funcional (ISLAM *et al.*, 2002; SUN *et al.*, 2014). No Japão, ambas as raízes e as folhas de batata-doce são consumidas como alimento (ISHIDA *et al.*, 2000). No entanto, na China, 95 a 98% das folhas de batata-doce são descartadas durante o período da colheita, enquanto os 2 a 5% restantes são usados como alimento animal, levando a um enorme desperdício de recursos (HUE; BOYCE; SOMASUNDRAM, 2012). No Brasil, apesar da grande produção de batata-doce e do alto valor nutricional das folhas, elas são descartadas ou utilizadas exclusivamente na alimentação animal.



Figura 6: Folhas de batata-doce.

Sun *et al.* (2014) examinaram 40 variedades de folhas de batata-doce e relataram um teor de proteína de 16,69 a 31,08 g.100g⁻¹ (peso seco), fibra bruta de 9,15 a 14,26 g.100g⁻¹ (peso seco), e gordura de 2,24 a 5,23 g.100g⁻¹ (peso seco).

As folhas de batata-doce são um alimento fisiologicamente funcional e oferecem proteção contra doenças ligadas como câncer e problemas cardiovasculares. Folhas de batata-doce usadas como vegetal, chá, em macarrão, em pães, em confeitarias ou como suplemento nutricional podem ser uma fonte de alimento benéfico. As cultivares de batata-doce podem ser desenvolvidas para usos múltiplos, especialmente para fins nutricionais especiais de proteção da saúde humana contra as doenças mencionadas

acima. Assim, a batata-doce tem potencial para se tornar uma nova cultura alternativa (ISLAM, 2014).

Vários pesquisadores relatam que as folhas de batata-doce são uma excelente fonte de polifenóis antioxidantes, entre os quais antocianinas e ácidos fenólicos (ISHIGURO *et al.*, 2004). A cultura é mais tolerante a doenças, pragas e umidade do que muitos outros vegetais folhosos cultivados nos trópicos e, como a parte aérea da batata-doce pode ser colhida várias vezes por ano, seu rendimento anual é muito maior do que muitos outros vegetais verdes (ISLAM, 2014). Diferentemente da mandioca, as folhas de batata-doce não possuem os compostos cianogênicos tóxicos, não sendo necessária a detoxificação antes do uso (GONÇALVES NETO, 2010). O valor nutricional das folhas de batata-doce está ganhando reconhecimento à medida que aumenta o entendimento entre dieta e saúde. As folhas da batata-doce, com seu alto valor nutritivo e antioxidante, podem se tornar um excelente vegetal para consumo (ISLAM, 2014).

Compostos fenólicos de batata-doce incluem ácidos clorogênicos (Figura 7), uma família de ésteres formada a partir de certos ácidos cinâmicos e ácido quínico (CLIFFORD *et al.*, 2003), incluindo três isômeros do ácido monocateoilquínico (CQA): 3-CQA (ácido neoclorogênico); 4-CQA (ido criptoclorogico); e 5-CQA (ácido clorogênico); e três ácidos dicafeoilquínicos: 3,5-diCQA, 3,4-diCQA e 4,5-diCQA (ácido isoclorogênico A, B e C, respectivamente) (ISHIGURO; YAHARA; YOSHIMOTO, 2007). Os relatórios variam conforme esses compostos estão presentes em diferentes variedades. Os ácidos clorogênico e isoclorogênico parecem ser os mais abundantes. A batata-doce contém significativamente mais ácido isoclorogênico do que outros alimentos. Ácidos cafeoilquínicos isolados de folhas de batata-doce japonesa exibiram atividades antimutagênicas no ensaio de *Salmonella Ames*; a inibição aumentou linearmente com o número de grupos cafeóilo ligados ao ácido quínico (YOSHIMOTO *et al.*, 2002). Constatou-se que o ácido clorogênico é um inibidor forte e seletivo da metaloproteinase de matriz (MMP)-9, uma enzima angiogênica responsável pela invasão tumoral e metástase (JIN *et al.*, 2005).

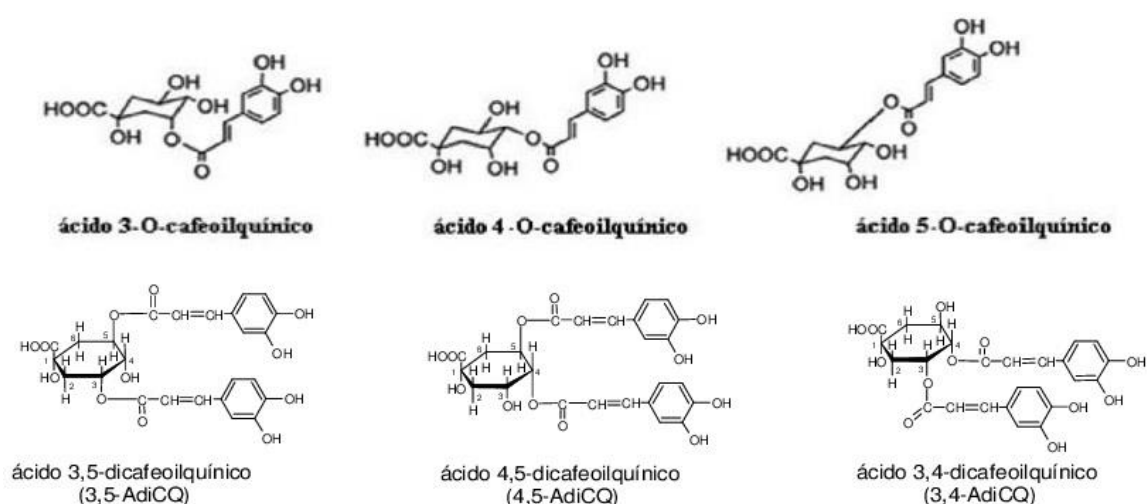


Figura 7: Estrutura química dos ácidos clorogênicos encontrados nas folhas de batata-doce.

Estudos mostraram que as folhas de batata-doce contêm tantas vitaminas, minerais e outros nutrientes quanto o espinafre. O conteúdo desses nutrientes varia de acordo com o período de colheita e variedade. Dessa forma, o uso de folhas de batata-doce como vegetal e para processamento de alimentos deve definitivamente ser incentivado (ISHIGURO *et al.*, 2004).

2.4 Indústria de processamento de batata-doce

A batata-doce é amplamente utilizada e a indústria de processamento é a força motriz do desenvolvimento da indústria de batata-doce. A Figura 8 mostra as tendências de consumo de batata-doce na China. Nas décadas de 1950 a 1970, a batata-doce era usada principalmente como alimento fresco, representando mais de 50% da produção total de batata-doce, e as proporções de processamento e alimentação animal eram de cerca de 10% e 30%, respectivamente. No início da década de 1990, as proporções de uso de batata-doce para alimentos frescos, ração e processamento representavam cerca de um terço cada. Desde então, o consumo de batata-doce como alimento fresco diminuiu gradualmente e a proporção de processamento aumentou (MA, 2019).

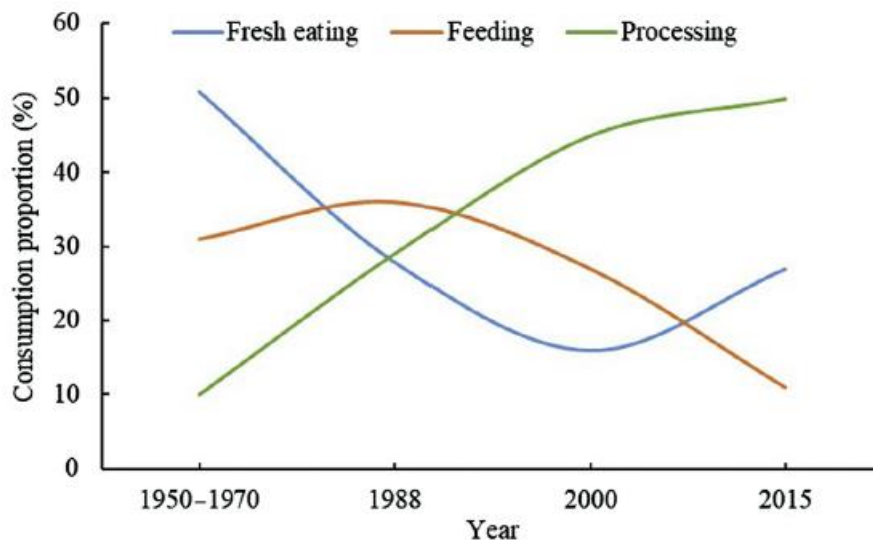


Figura 8: Tendências de consumo de batata-doce na China. Fonte: MA (2019).

Com base em seu bom valor nutricional, a batata-doce é processada em farinha, flocos, grânulos, pastas, purês, batatas fritas, produtos enlatados, bebidas e vários salgadinhos. Atualmente, tem sido usada como um ingrediente importante para diferentes produtos básicos na indústria de alimentos, como pães, macarrão e panquecas. A batata-doce também foi usada para produzir lanches, como chips, batatas assadas, biscoitos, fatias secas, bolos, rosquinhas e salgadinhos extrusados. Além disso, é usada para produzir alimentos fermentados, por exemplo, o shochu, que é uma bebida alcoólica destilada (MU *et al.*, 2019). Novos produtos também são relatados, como pigmentos de antocianina nas variedades roxas para corantes alimentares e uso na indústria de cosméticos (EL SHEIKHA; RAY, 2017). Para garantir que os consumidores obtenham produtos de alta qualidade, é importante a avaliação da qualidade dos produtos de batata-doce. Em resumo, a indústria de processamento de batata-doce tem boas oportunidades, mas ao mesmo tempo alguns desafios. Os cientistas e pesquisadores que

trabalham na área de processamento de alimentos podem precisar buscar mais cooperação com os produtores de batata-doce para maximizar a utilização da batata-doce para diferentes aplicações de processamento de alimentos (MU; SINGH, 2019).

O desenvolvimento da indústria de processamento de batata-doce deve se concentrar no conceito de reciclagem verde. Os países em desenvolvimento devem promover vigorosamente a aplicação de tecnologias de processamento primário, como armazenamento e preservação, e se esforçar para promover a utilização global de produtos agrícolas e de subprodutos do processamento. Os países desenvolvidos devem melhorar de forma abrangente o nível geral de processamento intensivo e aprimorar a integração industrial. Impulsionada pelas condições locais, a indústria de processamento de batata-doce deve ser integrada à cultura característica, cultura nacional, agricultura de lazer, turismo rural e outras indústrias. Vários serviços de circulação profissional, assuntos diversificados de integração industrial e métodos de integração industrial de vários tipos devem ser desenvolvidos e mecanismos de ligação de interesses multiformes devem ser estabelecidos para estimular o desenvolvimento da integração industrial. Além disso, o desenvolvimento de energia de biomassa é considerado uma maneira eficaz de resolver a crise energética mundial. A cana-de-açúcar no Brasil e o milho nos Estados Unidos têm sido utilizados na produção comercial de energia de biomassa. Muitos especialistas acreditam que devido à alta produção de energia a batata-doce tem potencial para ser uma cultura dominante para o desenvolvimento de energia de biomassa (MA, 2019).

A cooperação entre organizações e países relevantes pode ser fortalecida e promovida com a construção de uma rede de cooperação, a realização conjunta de pesquisas sobre tecnologias e políticas-chave relacionadas e o aprimoramento do benefício mútuo e do intercâmbio de recursos e tecnologia (por exemplo, China, Japão e Coreia do Sul estabeleceram um Comitê de Pesquisa em Batata-doce), alcançando assim o objetivo de fortalecer a comunicação, o entendimento e a cooperação. Pode-se aprender com o modelo de desenvolvimento econômico cooperativo chinês “*One Belt, One Road*”, promover o investimento de corporações transnacionais na indústria de processamento de batata-doce nos países em desenvolvimento e usar os abundantes recursos de mão-de-obra agrícola e vantagens de matérias-primas dos países em desenvolvimento. Pode-se fortalecer as organizações cooperativas de agricultores, empresas de processamento de produtos agrícolas e supermercados e desenvolver ainda mais o processamento de produtos de batata-doce. A promoção dos agricultores aumentará a renda e garantirá o fornecimento de matérias-primas. O processamento de produtos de batata-doce deve ser incentivado e a proporção de processamento de alimentos funcionais deve ser aumentada, aumentando significativamente o valor agregado dos produtos agrícolas. De uma perspectiva global, deve-se continuar a realizar pesquisa e desenvolvimento e intercâmbios empresariais em campos relacionados à batata-doce, fortalecer a pesquisa sobre os mecanismos das funções biológicas dos componentes nutricionais da batata-doce e estimular demanda do mercado, promovendo o desenvolvimento da indústria de processamento de batata-doce (MA, 2019).

Estudos anteriores no GIMSCOP avaliaram o uso da batata-doce para a produção de etanol e o aperfeiçoamento deste processo (MASIERO, 2012; RISSO, 2014; SCHWEINBERGER, 2016), a utilização da torta residual da fermentação, a qual é rica em fibras, como uma alternativa à suplementação alimentar (SEBBEN *et al.*, 2017), e a produção de uma bebida destilada de batata-doce, o Tchêchu (WEBER, 2017). Além disso, foram realizadas análises econômicas para esses processos, indicando resultados de viabilidade positivos (SCHWEINBERGER, 2016; WEBER *et al.*, 2018). Esses processos mostram uma vertente da biorrefinaria de batata-doce (Figura 9), que é a utilização do tubérculo passando pelos processos de hidrólise, fermentação e destilação, gerando os produtos etanol e Tchêchu, e o subproduto torta residual de fermentação.

Vale ressaltar que para esses processos são utilizadas as batatas-doces consideradas não aceitáveis para consumo. As batatas-doces mais aceitáveis são destinadas para a venda *in natura* ou como produto pré-processado. Schweinberger *et al.* (2016) mostraram que, para a produção de etanol, é melhor deixar a batata-doce amadurecer por um tempo especificado do que processá-la logo após a colheita, com um valor máximo de produção de etanol e eficiência de conversão atingidos 25 dias após a colheita. Assim, a batata-doce em processo de apodrecimento, um resíduo de mercado, pode ser usada para a produção de etanol. Além disso, ainda existem os resíduos da colheita da batata-doce, que são culturas com imperfeições consideradas inadequadas para venda. Para esse resíduo agrícola, pode-se produzir o Tchêchu.

Outra vertente até então pouco explorada é a utilização da parte aérea da batata-doce (folhas e caules) para a elaboração de produtos com maior valor agregado. As folhas de batata-doce são cozidas como vegetais em muitas partes do mundo, e são ricas em vitamina B, β -caroteno, ferro, cálcio, zinco e proteína (ISLAM, 2014). No Brasil, apesar da grande produção de batata-doce e do alto valor nutricional das folhas, estas são descartadas ou utilizadas exclusivamente para alimentação animal. Dessa forma, é proposto estudar a utilização das folhas de batata-doce passando pelo processo de secagem para produção de chás; fermentação desse chá para a produção de kombucha; e processo de pirólise para produção de bio-óleo, biochar (carvão) e gases de pirólise (Figura 9), a fim de fornecer subsídios para estimular o consumo desse material residual no país.

Todos esses produtos à base de batata-doce, bem como os processos necessários para produzi-los, serão abordados separadamente nas próximas seções.

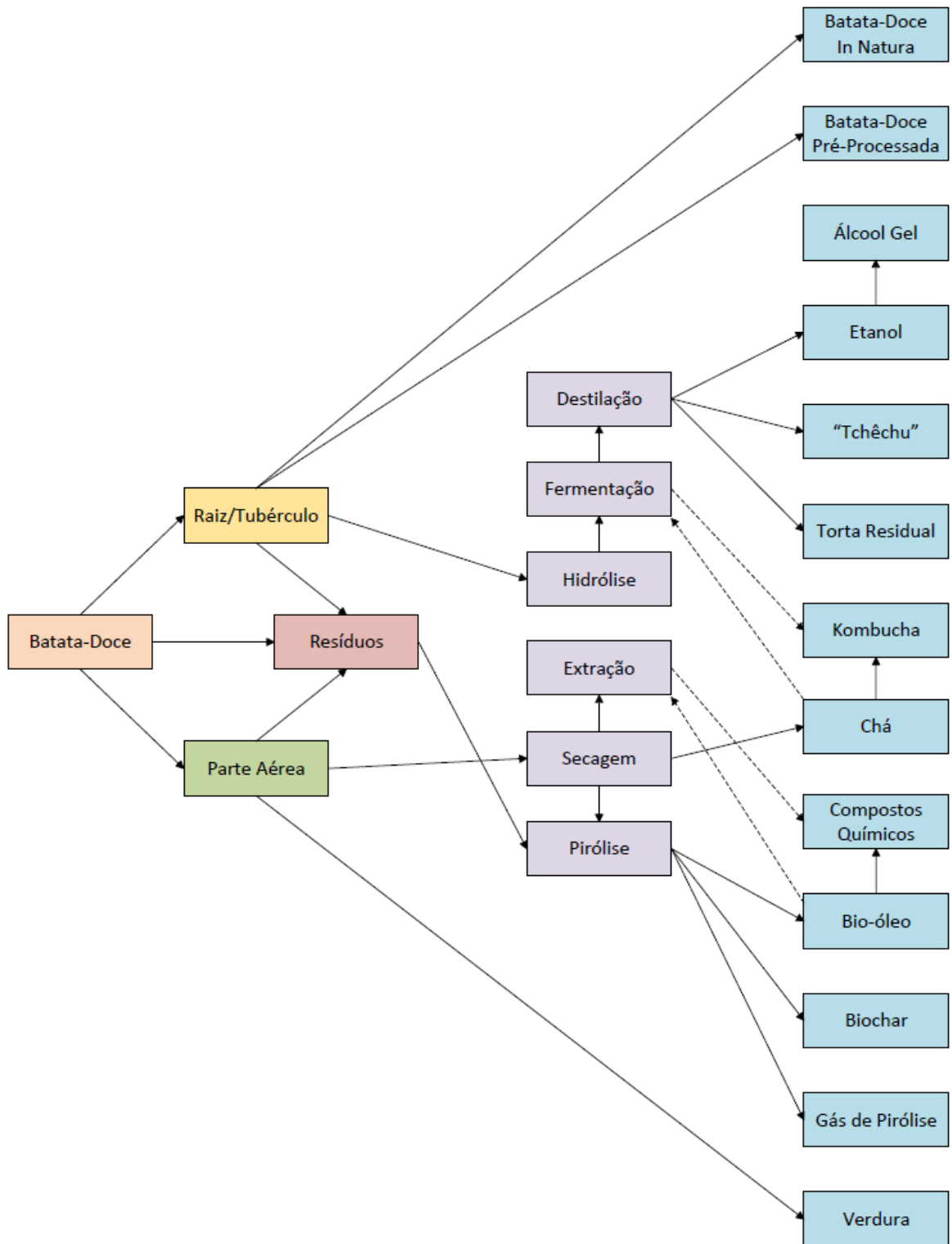


Figura 9: Rotas de processamento propostas para a biorrefinaria de batata-doce neste trabalho.

2.5 Etanol e álcool gel

A batata-doce apresenta ótima produção de biomassa por unidade de área, o que faz da cultura uma excelente fonte de amido visando à produção de etanol (ECHER; CRESTE; TORRE, 2015). A armazenagem é uma característica vantajosa que apoia o uso de batata-doce industrial para a produção de etanol (LAREO; FERRARI, 2019). O armazenamento na forma de raiz pode ser feito no solo sem a colheita (SILVA, 2013). As raízes podem ser potencialmente armazenadas por até seis meses e usadas como suprimento contínuo de matéria-prima para a produção de etanol (MUSSOLINE *et al.*, 2017; VILARÓ *et al.*, 2009).

Para produção de etanol podem ser utilizadas batatas consideradas refugo, ou seja, fora do padrão comercial (com defeitos de forma, muito pequenas ou muito grandes, atacadas por insetos ou com cortes resultantes do processo de colheita). Também não há necessidade de separação das batatas considerando-se suas características de cor de casca ou cor de polpa. Entretanto, é preferível utilizar cultivares de batata-doce que tenham sido selecionadas para esta finalidade. No Brasil, a cultivar Duda, desenvolvida pela Universidade Federal de Tocantins para esta finalidade, tem servido para diversas atividades de pesquisa nesta área. No Rio Grande do Sul, foram realizados experimentos pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul com a cultivar BRS Cuia, que se mostrou promissora (CASTRO, 2015).

Tendo em vista a grande oportunidade que é produzir etanol a partir de batata-doce, tem-se notícia da construção da primeira usina na cidade de Carazinho, RS. A usina será instalada em uma área de três hectares e recebeu a Licença Prévia e de Instalação Unificada da Fundação Estadual de Proteção Ambiental (Fepam) em 2020. Nessa usina, o produto será 100% aproveitado: o álcool será utilizado nos postos da família e o farelo será vendido para a indústria de ração. Mais de 400 famílias da agricultura familiar envolvidas no cultivo da batata-doce com produção específica para a usina na transformação em etanol serão beneficiadas. Além disso, cerca de 50 pessoas serão empregadas quando a usina estiver em funcionamento. A Fepam destaca que para a usina começar a funcionar, ainda será necessária a emissão da Licença de Operação (CANAL RURAL, 2020).

Tradicionalmente, na produção de etanol, para a obtenção do hidrolisado de amido, as batatas-doces devem ser lavadas e cortadas para posterior trituração e adição de água, submetendo ao aquecimento a 90°C para gelatinização do amido. No processo, é acrescentada a enzima α -amilase, na concentração de 1,5 mL/kg de batata, mantendo-se a mistura nessa temperatura por 1 hora. O pH deve ser ajustado para permitir a atuação da glucoamilase. Na sacarificação é adicionada a levedura *Saccharomyces cerevisiae* para fermentação. A separação dos componentes é realizada por meio de destilação, onde a mistura é aquecida até a fervura, e os vapores resfriados até se tornarem líquidos novamente. Dados indicam ser possível obter 158 litros de álcool a partir de uma tonelada de batata-doce (CASTRO, 2015). Schweinberger *et al.* (2016) apresenta resultado semelhante, 160,03 L de etanol para cada tonelada de batata-doce.

Com a pandemia da COVID-19, a demanda e o consumo de produtos de prevenção como desinfetantes para higienização das mãos aumentaram, o que levou a uma forte escassez desses produtos (JAIROUN; AL-HEMYARI; SHAHWAN, 2020), desencadeando

uma corrida para aumentar a produção do álcool gel. Foram criadas iniciativas destinadas a propor métodos alternativos de fabricação de desinfetante para as mãos à base de álcool, incluindo o uso de diferentes fontes de etanol (MELO, 2020).

O processo de produção de álcool gel pode ser descrito como uma simples mistura em batelada, mas possui algumas peculiaridades. O etanol é combinado com outros três ingredientes: (i) um carbômero, comercial Carbopol 980, responsável pelo aumento da viscosidade e gelificação; (ii) uma base, trietanolamina, responsável pela neutralização da dispersão (o carbômero só atinge viscosidade máxima entre pH 6,0 e 7,0) e (iii) água purificada. Seguindo regulamentações internacionais e estudos publicados (Kampf, 2018), a massa de cada ingrediente é ajustada de modo que o produto final tenha 70% (m.m⁻¹) de etanol. As receitas podem variar a concentração de carbômero e neutralizante, dependendo da consistência desejada do gel, geralmente variando de 0,5 a 1,5% (m.m⁻¹) de carbômero e a quantidade necessária de trietanolamina para neutralizar a mistura final. Como o pH é muito influente na viscosidade do produto, o operador pode usar a adição de trietanolamina para ajustar o processo. O carbômero não é facilmente misturado com água/etanol, especialmente após a gelificação. Para facilitar o processo, em cada batelada, o carbômero é previamente hidratado com água quente por 8-10 horas. A mistura carbômero-água é então vigorosamente agitada com pás motorizadas em um tanque de mistura e o etanol é adicionado. Uma vez que o produto esteja bem misturado e nenhum carbômero possa ser visto seco ou aglomerado, a trietanolamina é adicionada e o pH, bem como a aparência visual do produto, são controlados até que a viscosidade desejada seja alcançada. Testes de viscosidade e espalhamento são realizados para garantir o controle de qualidade, bem como testes periódicos de concentração de etanol (LIESEGANG, 2020; WEBER *et al.*, 2020).

2.5.1 Hidrólise

Todos os materiais amiláceos requerem um processo de cozimento para diluição e gelatinização do amido, e, em seguida, de sacarificação ou hidrólise no qual o amido é transformado em açúcares fermentescíveis. Essa hidrólise pode ser por maltagem, por adição de enzimas ou pela ação de ácidos (MACHADO; ABREU, 2006).

A hidrólise ácida diminui o tempo relativo à sacarificação do amido, porém apresenta uma série de restrições, tais como corrosão de equipamentos, necessidade de correção do pH da solução açucarada, destruição parcial dos açúcares e formação de açúcares não fermentescíveis (FELTRAN; VALLE, 2008). De acordo com Sánchez & Cardona (2008), o amido era tradicionalmente hidrolisado por ácidos, mas a especificidade das enzimas, as suas condições reacionais brandas e a ausência de reações secundárias tornaram-nas os catalisadores geralmente utilizados para este processo.

As enzimas industriais são produzidas, normalmente, pela fermentação dos microrganismos *Bacillus subtilis*, *Aspergillus niger* e *Aspergillus awamori* e estão comercialmente disponíveis por diferentes empresas. Os procedimentos para seu uso são bem parecidos com os da sacarificação por maltagem. As vantagens do uso desse método é que os extratos enzimáticos são normalmente mais baratos e, por serem especialmente projetados para essa finalidade, produzem resultados mais previsíveis e rendimentos mais altos. As três enzimas comercialmente disponíveis são α e β -amilase e glucoamilase.

A α -amilase quebra o amido para produzir as dextrinas e a β -amilase produz a maltose (ambos açúcares fermentescíveis). Juntas, essas duas enzimas podem converter aproximadamente 85% do amido. A glucoamilase converte o amido restante, e o uso das três enzimas pode alcançar conversão quase total do amido (MACHADO; ABREU, 2006).

2.5.2 Fermentação alcoólica

Fermentação é um termo geral para a degradação anaeróbia da glicose ou de outros nutrientes orgânicos para obtenção de energia, conservada como ATP. Como os organismos vivos surgiram inicialmente em uma atmosfera sem oxigênio, a quebra anaeróbia da glicose provavelmente seja o mais antigo mecanismo biológico de obtenção de energia a partir de moléculas orgânicas combustíveis. Fermentação alcoólica é um processo anaeróbio para produção de energia, que ocorre com degradação de carboidratos e formação de etanol e CO_2 como compostos principais ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 2\text{CO}_2$) e, como subprodutos, glicerol, ácidos pirúvico e succínico e álcoois superiores. É realizado por leveduras, principalmente do gênero *Saccharomyces*. Diversos fatores físicos (temperatura, pressão osmótica), químicos (pH, oxigenação, nutrientes minerais e orgânicos, inibidores) e microbiológicos (espécie, linhagem e concentração da levedura, contaminação bacteriana) afetam o rendimento da fermentação, ou seja, a eficiência da conversão de açúcar em etanol (NELSON; COX, 2014).

A glicose ocupa posição central no metabolismo de plantas, animais e muitos microrganismos. Uma via comum de fermentação da glicose é a glicólise, também denominada via de *Embden-Meyerhof*. A glicólise é um processo anaeróbio e pode ser dividida em três estágios, cada um envolvendo uma série de reações enzimáticas (Figura 10). O Estágio I envolve as “reações preparatórias”; elas não são reações redox e não liberam energia, mas levam à produção de duas moléculas de um intermediário chave, o gliceraldeído 3-fosfato, a partir da glicose. No Estágio II, ocorrem as reações redox, a energia é conservada na forma de ATP, e duas moléculas de piruvato são formadas. No Estágio III, as reações redox ocorrem novamente, havendo a formação dos produtos de fermentação (MADIGAN *et al.*, 2010).

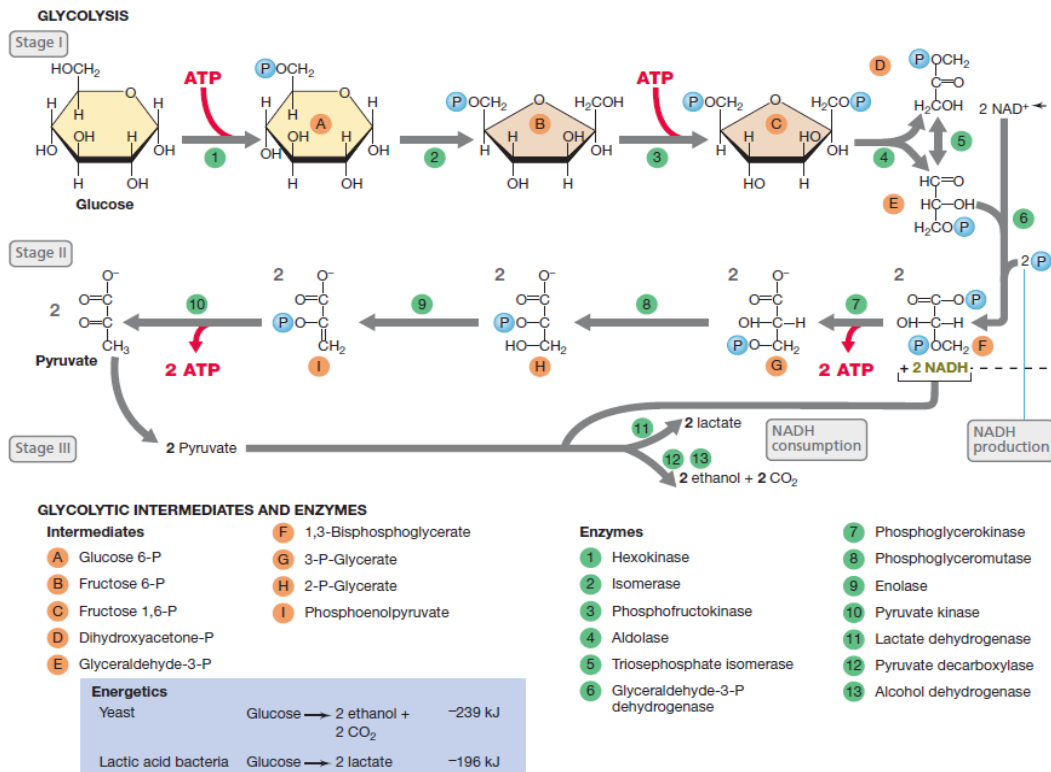


Figura 10: Via de Embden-Meyerhof (glicólise). Fonte: MADIGAN et al. (2010).

O piruvato proveniente da glicólise passa por um processo de duas etapas até a obtenção de etanol (Figura 11).

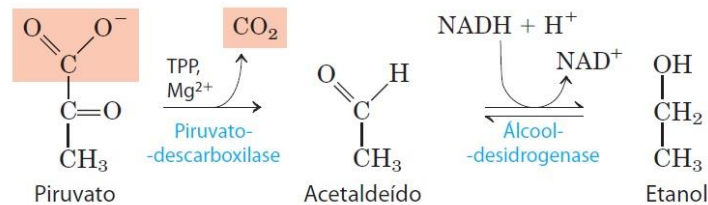


Figura 11: Formação de etanol a partir do piruvato. Fonte: NELSON; COX (2014).

Na primeira etapa, o piruvato é descarboxilado em uma reação irreversível catalisada pela piruvato-descarboxilase. Essa reação é uma descarboxilação simples e não envolve a oxidação do piruvato. Na segunda etapa, o acetaldeído é reduzido a etanol pela ação da álcool-desidrogenase. Etanol e CO₂ são então os produtos finais da fermentação etanólica (NELSON; COX, 2014).

Concluída a fermentação do mosto, obtém-se o vinho, que apresenta diversos constituintes de natureza gasosa, líquida e sólida, em virtude das transformações que se desenvolveram durante a fermentação. O vinho adequadamente decantado, com teores de 5-10% de etanol, 89-94% de água e 2-4% de outros componentes, é submetido ao processo de destilação (FILHO, 2016).

2.5.3 Destilação

Destilação é o processo de volatilizar líquidos pelo aquecimento, condensando-os a seguir, objetivando especialmente a purificação ou formação de produtos novos por decomposição de frações. Na destilação, uma alimentação contendo dois ou mais componentes é separada em dois ou mais produtos, geralmente sendo um destilado, no topo, e um produto de fundo, cujas composições diferem daquela da alimentação. Quando uma fase líquida é levada ao equilíbrio com uma fase vapor, o fator de separação é a volatilidade relativa, do componente mais volátil, chamado de *chave leve* em relação ao menos volátil, chamado *chave pesado*, onde a volatilidade relativa pode ser expressa como a razão entre as constantes de partição líquido-vapor dos dois componentes. O objetivo da destilação consiste em obter um destilado rico no *chave leve* e um produto de fundo rico no *chave pesado*. O sucesso da separação depende da volatilidade relativa, sendo impossível quando igual à unidade (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011).

Para melhor separação dos componentes, ou para redução das frações de corte intermediárias, utilizam-se colunas de retificação. As colunas podem ser de pratos ou recheadas, e um vaso de refluxo é adicionado após o condensador. Ainda, utilizam-se diferentes vasos para coletar os cortes do destilado (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011). Na coluna de retificação os pratos permitem a subida dos vapores gerados a partir do refeedor da coluna, ao mesmo tempo que permitem a descida do líquido a ser destilado. O líquido entra em contato com os vapores e vai sendo destilado ao longo do trajeto percorrido através dos pratos, liberando seus compostos mais voláteis e saindo pela base da coluna praticamente exaurido de seus compostos voláteis (FILHO, 2016).

Na destilação é obtido o etanol hidratado combustível (EHC) com 92,6% a 93,8% de etanol em massa, valores próximos ao ponto azeotrópico da mistura etanol e água. A configuração encontrada com mais frequência nesta etapa apresentada de forma simplificada na Figura 12. A coluna A e A1 são conhecidas, respectivamente, como colunas de esgotamento e de depuração do vinho e a D como coluna de concentração de álcool de segunda. O conjunto dessas três colunas compõe o sistema de destilação. As colunas B1 e B são as colunas de esgotamento e de retificação, respectivamente. O EHC é obtido no topo do conjunto de retificação, enquanto o fundo é gerado a flegmaça que deve conter teores de etanol inferiores a 0,02% em massa. No conjunto de esgotamento é gerado no topo o álcool de segunda, enquanto no fundo é obtido o subproduto mais abundante da produção de etanol, a vinhaça (DIAS, 2008).

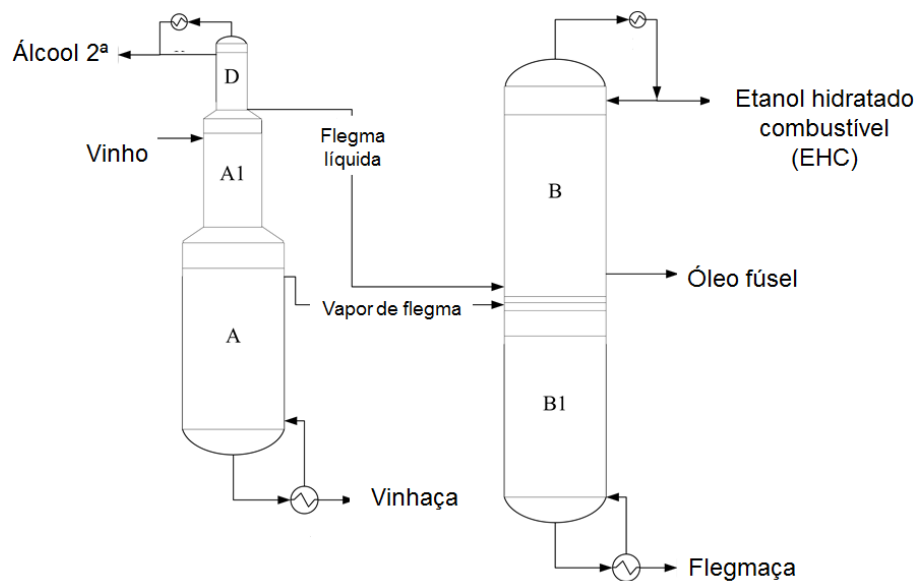


Figura 12: Esquema simplificado do processo de destilação do vinho para obtenção de etanol hidratado combustível. Fonte: DIAS (2008).

2.6 Bebidas destiladas

Para bebidas destiladas, recomenda-se a separação de 5-10% do volume teórico total do produto a ser obtido pela destilação inicial, conhecida como fração de cabeça, rica em ésteres, aldeídos, acetaldeídos, metanol, acetato de etila e outros compostos voláteis. A seguir, separa-se a fração rica em etanol, contendo menor proporção dos componentes mais leves (cabeça), além de álcoois superiores, ácidos voláteis e demais produtos secundários formados na fermentação ou dentro do próprio alambique. Essa é a fração de coração e representa 80% do volume do destilado. Por apresentar a menor quantidade de substâncias indesejáveis, constitui-se na melhor fração do destilado. Por último, é retirada a fração de cauda correspondente a 10% do volume total do destilado, constituída por produtos mais pesados, menos voláteis que o etanol, com maior afinidade pela água. Essa fração rica em compostos indesejáveis, tais como furfural, ácido acético, álcoois superiores, entre outros, é coletada desde a graduação alcoólica de 38% (v/v) até aproximadamente 10% (v/v). A definição sobre o término da destilação deverá ser estabelecida em função de vários parâmetros, tais como qualidade da fermentação, destilação, etc., além de análises do destilado (FILHO, 2016).

A qualidade do destilado obtido depende da composição qualitativa dos constituintes presentes em mínimas quantidades, mas, principalmente, da proporção adequada dos componentes na mistura que condicionará o aroma e o sabor típico do destilado. Essa composição depende da natureza e composição do vinho, do sistema e da condução da destilação, entre outros fatores. Estes controlam e determinam o aroma do destilado, que é o resultado da combinação de aromas dos componentes não álcoois. A destilação deve ser realizada de modo lento e gradual, possibilitando a formação e separação dos compostos aromáticos dentro do destilador, provenientes da fermentação ou resultantes das reações que se processam dentro do destilador, dando ao destilado uma composição de não álcoois totais (aldeídos, ácidos voláteis, ésteres, furfural e álcoois superiores) que

atendam aos padrões de identidade e qualidade da bebida alcoólica (CHAVES, 1998; LIMA, 1964; RIBEIRO, 1997).

A indústria de bebidas constitui um importante setor da indústria, sendo responsável por 4,72% do valor da produção da indústria de transformação brasileira em 2018. A indústria de bebidas brasileira faturou, em 2018, R\$ 127,70 bilhões, o que é equivalente a 1,87% do PIB brasileiro daquele ano (ABIA, 2019). A indústria de bebidas alcoólicas está passando por um processo de adaptação, devido à entrada dos consumidores da geração Y, os *millennials*, que agora possuem idade legal para consumo de álcool. De maneira global, a venda de álcool está desacelerando. De 2005 até 2010, o consumo da população com mais de 15 anos passou de 5,5 para 6,36 litros anuais per capita e em 2016, essa métrica manteve-se praticamente inalterada, atingindo o valor de 6,38 litros per capita. Entretanto, ao analisar a evolução da receita da venda desse tipo de produto, percebe-se que ocorre o oposto. De 2010 até 2016 a arrecadação mundial foi de US\$1,05 para US\$1,37 trilhões, ou seja, um crescimento de aproximadamente 30%. Essa dicotomia foi provocada pela principal tendência desse mercado, a chamada “*drink less but better*”, ou seja, uma mudança no padrão de consumo da população, a qual passou a consumir produtos de maior qualidade, geralmente mais caros, porém em quantidades menores. Em decorrência disso, nos últimos anos, o consumo de cerveja está diminuindo enquanto o de destilados e vinho está aumentando. Internacionalmente, nos últimos 10 anos, a cerveja perdeu 4% do seu *marketshare* em volume para os outros dois segmentos, reforçando a tese da preferência do consumidor por produtos mais refinados. Os *millennials* possuem hábitos de consumo diferentes das gerações anteriores preferindo, em geral, bebidas destiladas do que cerveja, e consomem grandes quantidades dos produtos do segmento *ready-to-drink*, ou seja, bebidas mistas e saborizadas prontas para o consumo (MENDONÇA, 2019). Um exemplo de bebida alcoólica destilada premium e que pode ser usada na fabricação de bebidas mistas é o shochu.

2.6.1 Shochu

Shochu é uma bebida destilada tradicional japonesa feita a partir de várias matérias-primas, incluindo arroz, cevada, trigo e batata-doce. Em seu país de origem, sua graduação alcoólica pode variar de 15% a 45% em volume, porém os mais tradicionais possuem 25% em volume. É a bebida alcoólica destilada mais antiga do Japão e está intimamente ligada às sutilezas da cozinha japonesa, apreciada tanto como aperitivo quanto ao lado de uma refeição, além de ser muito utilizada em coquetéis (PELLEGRINI, 2014).

A legislação brasileira define shochu ou sochu como sendo a bebida com graduação alcoólica de 15 a 35% em volume, a vinte graus Celsius, obtida da destilação do mosto fermentado de arroz, adicionado ou não de tubérculo, raiz amilácea e cereal, em conjunto ou separadamente. Diz ainda que o shochu poderá ser adicionado de açúcares e que quando o teor de açúcares for superior a seis e inferior a trinta gramas por litro, a denominação deverá ser seguida da expressão: adoçada. Será denominado de shochu envelhecido a bebida que contiver, no mínimo, cinquenta por cento de shochu envelhecido por período não inferior a um ano, podendo ser adicionada de caramelo para a correção da cor (BRASIL, 2009).

Em particular, o imo-shochu, o qual é feito a partir de batata-doce, é preferido pelos consumidores no Japão, uma vez que tem um sabor preferível associado com batata-doce cozida (OKUTSU *et al.*, 2016). Imo-shochu feito com batata-doce de coloração amarelo claro tem sabor agradável e é considerado um típico imo-shochu. Quando feito com batata-doce roxa ou laranja, seus sabores são diferentes. Por exemplo, o imo-shochu feito com batata-doce de cor laranja tem sabor remanescente de cenouras e abóboras. O Imo-shochu feito com batata-doce de cor púrpura tem sabor de iogurte (KAMIWATARI *et al.*, 2006).

Na fabricação do shochu é utilizado o koji, uma cultura sólida de fungos que, apesar de manter a tradição dos países asiáticos, acaba por tornar o processo produtivo lento e com elevado risco de contaminação. Weber (2017) mostrou que o processo de produção pode ser aprimorado substituindo os fungos filamentosos por uma combinação de enzimas, o que permitiu uma redução no tempo de processamento de 14 para apenas 1 dia. Essa bebida destilada a partir de batata-doce e produzida por meio do processo alternativo foi denominada Tchêchu (WEBER, 2017).

2.6.2 Bebidas mistas gaseificadas

A Coca-Cola lançou em 2018 sua primeira bebida alcoólica em mais de 130 anos de história da empresa. Trata-se de uma categoria conhecida no Japão como *Chu-Hi*, uma bebida enlatada tradicionalmente feita com shochu e água com gás, além de alguns aromatizantes (EL PAÍS, 2018). A bebida com sabor limão, chamada de Lemon-do (Figura 13), foi lançada em maio de 2018, em fase de testes, em Kyushu, a ilha mais ao sul do Japão, com três variações: de 3% a 7% de teor alcoólico (BBC NEWS, 2018). Devido ao sucesso do teste, a empresa lançou oficialmente o refrigerante alcoólico no restante do Japão em Outubro de 2019 (ANDREW; RIES, 2019), e pode levar o produto a outros países (ESTADÃO CONTEÚDO, 2019).



Figura 13: Lemon-do, bebida alcoólica da Coca-Cola lançada no Japão. Fonte: BBC NEWS (2018).

O mercado de bebidas alcoólicas do Japão tem diminuído pelo encolhimento da população, mas a venda de drinks enlatados têm crescido. A estratégia de diversificação vai ao encontro da linha perseguida pela empresa, de avançar no lançamento de produtos que fogem dos refrigerantes tradicionais. Em 2019, a fabricante também reportou que aumentou seus resultados graças a essa diversificação. O lucro líquido foi de

US\$ 2,61 bilhões no segundo trimestre, 5% a mais do que no mesmo período do ano anterior (ESTADÃO CONTEÚDO, 2019).

Em dezembro de 2019, a Coca-Cola estreou no mercado brasileiro de bebidas alcoólicas com a bebida batizada de “Schweppes Premium Drinks”. Começou a vender, em São Paulo, uma bebida mista em três sabores: Vodca & Citrus, Spritz e Gin Tônica (Figura 14). A bebida, que mistura destilados com refrigerante, tem teor alcoólico de 5% e compete com outras bebidas mistas, como Smirnoff Ice, da Diageo, e a Skol Beats Senses, da Ambev (BOUÇAS, 2020; OLIVEIRA, 2019).



Figura 14: Bebidas alcoólicas da Coca-Cola lançadas no Brasil. Fonte: UOL (2019).

Nesse contexto, percebe-se uma oportunidade de lançamento de bebidas alcoólicas mistas gaseificadas no Brasil. No Rio Grande do Sul tem-se a empresa de bebidas FRUKI, a qual tem sua matriz e parque industrial localizados numa área de 25.000 m² no município de Lajeado. Contando com modernos equipamentos e tecnologia de ponta, as sete linhas de produção automatizadas têm capacidade para produzir 420 milhões de litros de bebida por ano (FRUKI, 2014). Uma bebida similar ao Lemon-do da Coca-Cola poderia ser produzida a partir do Tchêchu e do refrigerante Fruki Limão. Este é mais um produto que pode ser explorado na biorrefinaria de batata-doce.

2.7 Torta residual

Após o processo de destilação, a vinhaça residual pode ser separada em torta de filtro, sólidos centrifugados e solúveis de vinhaça, que desempenham um papel importante no sucesso comercial da indústria de etanol. Os resíduos contêm material não fermentável de batata-doce, leveduras, enzimas e sais. Assim, os bolos de filtro têm um teor muito maior de proteínas, gorduras, fibras e cinzas do que as batatas-doces originais. O bolo do filtro de batata-doce pode ter potencial alimentar, pois possui alto teor de proteínas e equilíbrio de aminoácidos superior ao dos grãos de cereais (LAREO; FERRARI, 2019).

A fermentação com batata-doce tem a particularidade de formar uma grande quantidade de torta residual, composta principalmente por substâncias pécticas, mas também por celulose e hemiceluloses. A alta viscosidade causada por esses

polissacarídeos é um problema durante a fermentação; portanto, enzimas têm sido empregadas para desintegrá-las (PULIGUNDLA *et al.*, 2011). Schweinberger *et al.* (2016) reduziram a viscosidade de um mosto de batata-doce em 81% usando uma pectinase. Embora tenha sido notável a degradação do sólido, quando o vinho foi filtrado ainda havia 43% da massa retida. Portanto, essa torta é uma oportunidade que pode ser aproveitada na produção de alimentos de valor agregado. A batata-doce apresenta baixo teor de gordura, cerca de 0,17% (BRADBURY, J. H.; HOLLOWAY, 1988), e mais de 90% dos carboidratos são convertidos em etanol. Assim, espera-se que a farinha do mosto de fermentação apresente um potencial interessante no mercado alimentício de fontes de fibras e baixas calorias (SCHWEINBERGER *et al.*, 2020).

Schweinberger *et al.* (2020) investigaram as propriedades nutricionais das farinhas obtidas a partir da torta de fermentação da batata-doce de polpa alaranjada (rica em carotenoides). A farinha produzida e seca por método de micro-ondas durante 15 minutos apresentou teores de β -caroteno de $849,7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e $548,4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de licopeno, além de apresentar alto teor de fibra, em torno de $55 \text{ g} / 100 \text{ g}$. Essa farinha foi utilizada para a produção de biscoitos, substituindo parcialmente a farinha de trigo, os quais demonstraram um potencial de aceitação por meio de análise sensorial avaliando aroma e aparência (SCHWEINBERGER *et al.*, 2020).

2.8 Chá

Chá (Figura 15) é o produto constituído de uma espécie vegetal autorizada para o seu preparo, inteira, fragmentada ou moída, com ou sem fermentação, tostada ou não (ANVISA, 2022).



Figura 15: Exemplo de chá - folhas de *Camellia sinensis*.

O chá é a segunda bebida mais consumida no mundo, perdendo apenas para a água (FAO, 2022). Características como aroma e sabor agradáveis contribuíram para a popularização dessa bebida, mas é devido às suas propriedades medicinais que esta se espalhou pelas diversas culturas. Essas propriedades devem-se à presença, em sua composição química, de compostos biologicamente ativos como: flavonoides, catequinas, alcaloides, vitaminas e sais minerais (SCHMITZ, W.; SAITO, A.Y.; ESTEVÃO; O., 2005).

Consome-se chá há centenas de anos, mas a retomada do interesse pela bebida levou a um cenário promissor para a indústria, o que vem facilitando o acesso aos melhores produtos, marcas, tradições e rituais de todo o mundo (GAYLARD, 2016). O consumo do chá foi se consolidando e hoje apresenta grande importância socioeconômica, sendo que cerca de três bilhões de toneladas são produzidas anualmente no mundo (KHAN, N.; MUKHTAR, 2007). Em específico no Brasil, o cultivo do chá se concentra no Vale do Ribeira, em São Paulo (SP), sendo que quase toda produção é exportada (LIMA, J.D.; MAZZAFERA, P.; MORAES, W.S.; SILVA, 2009).

A produção e o consumo de chás devem continuar crescendo em nível global, com a demanda liderada por China e Índia, e podem ser oportunidades de renda para populações que vivem em áreas rurais. No segmento de chá preto, é estimado um crescimento médio anual de 2,2% nos próximos anos. Até 2027, a produção deve estar em torno de 4,4 milhões de toneladas no mundo. Para o chá verde a taxa de crescimento até 2027 deve ser ainda maior, de 7,5% ao ano, com a demanda estimada em 3,6 milhões de toneladas (GLOBORURAL, 2019).

Um dos fatores de estímulo à produção de chá é a diversificação. Além dos produtos tradicionais, há diversas alternativas disponíveis no mercado, como chás aromáticos e infusões de frutas. Outro fator é o hábito do consumidor. As pessoas demonstram estarem mais cientes dos efeitos do consumo de chá para a saúde e tendem a consumi-lo. Além disso, a demanda global também está sendo beneficiada por novos consumidores, como jovens de áreas urbanas, especialmente de países produtores como Índia e China. Estes consumidores estão dispostos a pagar mais por chás especiais e curiosos para aprender sobre a qualidade, a origem da matéria-prima e a contribuição para o desenvolvimento sustentável (GLOBORURAL, 2019).

2.8.1 Produção

Cada país e região tem uma forma própria de produzir chá. No entanto, existe um processo de produção universalmente aceito e utilizado por séculos. Das folhas de *Camellia sinensis* derivam seis chás: verde, preto, branco, oolong, amarelo e pu-ehr. Nem todos os tipos de chá passam pelas mesmas fases de produção. Alguns percorrem muitas etapas, como o preto e o oolong; outros, como o amarelo, tem poucos passos. As fases de produção são (Figura 16) (GAYLARD, 2016):

- Colheita: a planta é colhida ao longo de vários períodos de crescimento: no início da primavera quando os primeiros brotos aparecem, no início do verão e, em algumas áreas, no outono. Nas regiões equatoriais, há colheita o ano todo. Em terrenos inclinados, a colheita é à mão – tarefa trabalhosa realizada em geral por mulheres;
- Murchamento: as folhas frescas contêm cerca de 75% de umidade, que deve ser removida. Elas são espalhadas ao sol (chá-branco, pu-ehr) ou em bandejas em ambiente fabril controlado e bem ventilado, onde a temperatura é mantida entre 20°C a 24°C. O tempo médio de murchamento é de 20 horas, mas pode variar conforme o tipo de chá;

- Fixação: aplica-se apenas aos chás-verde e amarelo, que não passam por murchamento mecânico, e sim por secagem rápida. As folhas são “fixadas” sob alta temperatura para destruir as enzimas e evitar a oxidação. Também conhecida como *kill green*, é feita no vapor e preserva os aromas e os óleos voláteis das folhas;
- Empilhamento: após a fixação, o chá-amarelo passa por uma etapa conhecida como empilhamento. As folhas descansam dispostas em pilhas e enroladas em um pano úmido. A combinação de calor e umidade dá às folhas um aspecto amarelado;
- Enrolamento: quando a folha perde parte da umidade, o sumo de chá se torna mais condensado e a folha está pronta para ser torcida, enrolada ou moldada em um rolator. Essa etapa rompe a parede celular da folha, o que permite a oxidação ideal dos chás preto e oolong, e, com o rompimento dos tecidos, causa a descompartimentalização celular e o contato de enzimas com compostos que liberam substâncias voláteis aromáticas para os chás verde e amarelo;
- Fermentação: depois do enrolamento, o pu-ehr é cozido e prensado para fermentação. Há dois tipos: o *sheng* (cru) e o *shou* (maduro). O *sheng* é fermentado de modo natural, por meio de uma cultura de microrganismos que se forma ao longo de muitos anos. O *shou* é fermentado (ou envelhecido) por meses em armazéns de umidade controlada;
- Oxidação: a oxidação permite que as enzimas da folha atuem no substrato e se transformem em teaflavinas (que conferem o sabor) e tearubinas (que conferem a cor). Para isso, as folhas são espalhadas em mesas em ambiente úmido. O processo dura várias horas, até que o mestre de chá decida que a oxidação chegou ao fim (para o chá preto) ou que o nível desejado foi atingido (para o oolong);
- Secagem: originalmente feita em uma cesta ou em um *wok* sobre carvão vegetal, hoje a maioria das folhas de chá passa por secadoras. Algumas variedades ainda são processadas por um método tradicional como assinatura de seu estilo e sabor. A folha finalizada contém cerca de 3% de umidade;
- Classificação: uma vez processadas, as folhas são classificadas manual ou mecanicamente. Equipamentos com câmeras infravermelhas detectam vários tamanhos, classificando-as em graus e separando elementos indesejados, como hastes. Um chá ortodoxo bem produzido terá menor quantidade de pedaços pequenos de folhas e maior de folhas inteiras, por isso é considerado de grau superior.

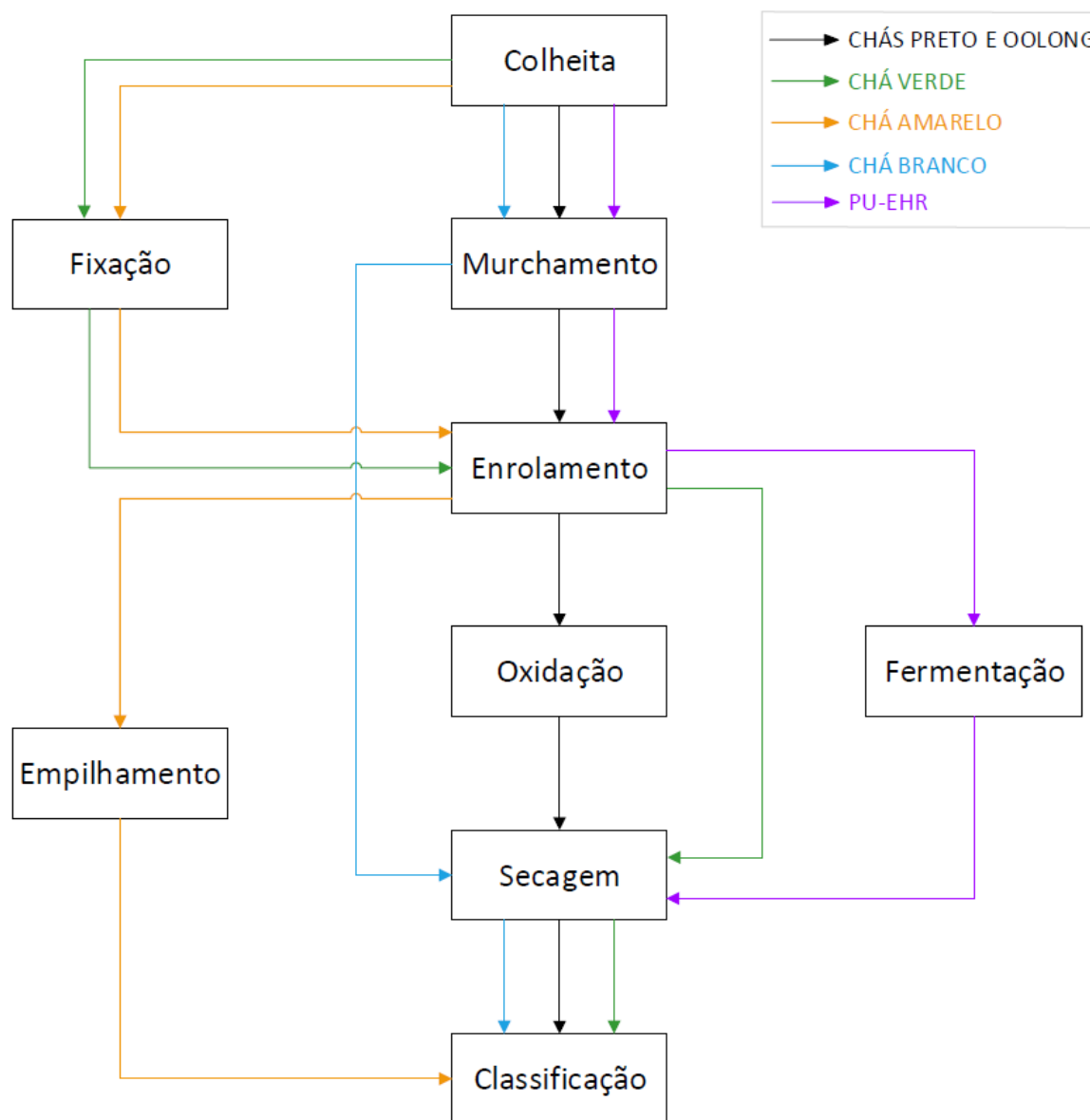


Figura 16: Fluxograma de produção de chás. Fonte: Adaptado de GAYLARD (2016).

2.8.2 Extração

O sucesso de uma técnica de extração está diretamente relacionado com o solvente utilizado e a aplicação de calor e/ou maceração. A extração mais empregada para compostos fenólicos em ervas é a aquosa, e se dá por infusão das folhas, sendo variáveis desta etapa a temperatura e o tempo de infusão. A temperatura mais comumente utilizada em extração aquosa é de $98 \pm 2^\circ\text{C}$, através da infusão ou fervura por alguns minutos. No entanto, quando o objetivo é a avaliação quantitativa do teor dos compostos fenólicos nas folhas e não nos chás como consumidos pelo homem, os solventes de extração são os orgânicos e não a água (LIMA; MÉLO; LIMA, 2004; TURA; ROBARDS, 2002).

Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são originados pelo metabolismo secundário das plantas, exercendo função protetora em relação a fatores bióticos (ataque de patógenos) e abióticos (temperatura, água, exposição à luz UV) (NACZK; SHAHIDI, 2004). São definidos como substâncias que possuem anéis aromáticos, com um ou mais substituintes hidroxilas. Segundo a literatura mais de 8000 compostos fenólicos já foram identificados. Eles podem ser divididos nas seguintes classes: ácidos fenólicos, flavonoides, estilbenos, cumarinas e taninos (LEA, 2008; LIU, 2004).

As principais fontes de compostos fenólicos são frutas, vegetais e bebidas, sendo que esses compostos contribuem para a qualidade sensorial desses alimentos, incluindo cor, sabor e aroma (ALASALVAR *et al.*, 2001), além de prevenção das reações oxidativas, prevenindo a degradação dos alimentos (AMES; GOLD; WILLETT, 1995). Os compostos fenólicos são conhecidos por suas propriedades antioxidantes. Estudos têm associado o consumo regular de frutas e vegetais com a prevenção de doenças como o câncer, problemas neurológicos e cardiovasculares, devido à ação antioxidante dos compostos fenólicos na desativação de radicais livres (AMES; GOLD; WILLETT, 1995; MELLO; KUBOTA, 2007).

O chá é rico em compostos fenólicos principalmente as catequinas, pertencente à classe dos flavonoides, constituindo de 25% a 30% da matéria seca da folha de chá. O chá verde apresenta maior quantidade de catequinas comparado ao chá preto devido a diferenças no processamento da folha (AHMED; STEPP, 2013). As catequinas são compostos solúveis em água, incolores, responsáveis pelo sabor adstringente e amargo dos chás. Dentre as catequinas, as principais encontradas no chá são a galocatequina (GC), a epicatequina (EC), a epigalocatequina (EGC), a epicatequina galato (ECG) e a epigalocatequina galato (EGCG). As catequinas possuem propriedade antioxidante e anti-inflamatória, sendo um dos atrativos para o aumento do consumo de chá (AQUARONE *et al.*, 2001).

Estudos vêm avaliando o teor de compostos fenólicos em diferentes matrizes onde o teor pode ser mensurado de forma individual ou total. A identificação de compostos fenólicos individuais é realizada utilizando a técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC, do inglês *High performance liquid chromatography*) (BAJOUB *et al.*, 2017; SANTIAGO; CARDOSO; NELSON, 2017). Essa técnica é baseada na separação físico-química de uma mistura, onde a amostra é carregada por uma fase, chamada fase móvel, pela coluna, que é a fase estacionária onde ocorre a separação dos compostos. Alguns componentes ficam fortemente retidos na fase estacionária e movem-se lentamente com o fluxo da fase móvel, consequentemente obtendo um tempo de retenção maior; por outro lado, outros componentes são fracamente retidos pela fase estacionária, saindo mais rápido da coluna (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009). A partir dessa técnica é possível identificar o perfil cromatográfico da amostra.

Outra técnica muito utilizada para quantificar esses compostos de forma total, é baseada em espectrofotometria, e é conhecida como metodologia de Folin-Ciocalteu (SINGLETON; ROSSI; JR, 1985). O reagente de Folin é composto de uma mistura de sais de tungstato de sódio ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e molibdato de sódio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em meio

alcalino utilizando carbonato de sódio. Na presença de agentes redutores, como os compostos fenólicos, ocorre a redução dos sais e formam-se os chamados complexos molibdênio-tungstênio de coloração azul, nessa fase o estado de oxidação dos metais está entre (V) e (VI), assim a intensidade da coloração permite a determinação da concentração das substâncias redutoras (BOROSKI *et al.*, 2015). Na Figura 17 é apresentada a reação entre o ácido gálico e o reagente de Folin-Ciocalteu em meio básico. O ácido gálico é utilizado como padrão para construção de curva de calibração desta análise. Na reação ocorre a desprotonação do composto fenólico, gerando ânions fenolatos. Na sequência ocorre uma reação de oxirredução entre o ânion fenolato e o reagente de Folin, onde o molibdênio componente do reagente de Folin sofre redução mudando a coloração do meio reacional de amarelo para azul (SINGLETON; ORTHOFER; ROSA, 1999).

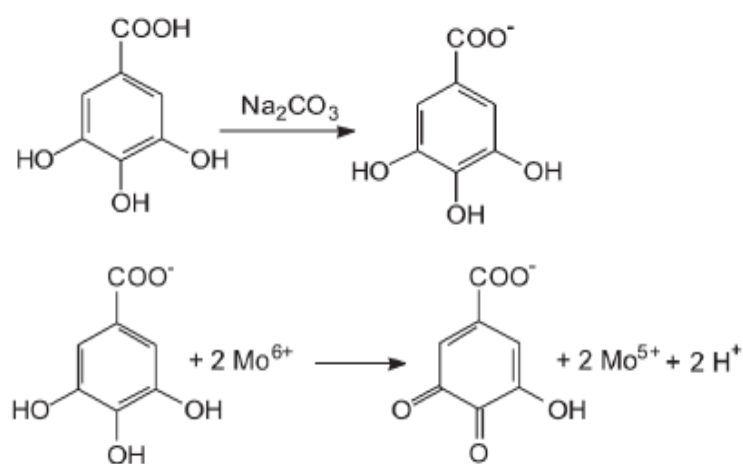


Figura 17: Reação entre ácido gálico e reagente de Folin-Ciocalteu em meio básico.

Cafeína

O chá contém cafeína (1,3,7-trimetilxantina) (Figura 18), substância amarga que estimula o sistema nervoso. A cafeína é pertencente à classe dos alcaloides que apresentam na sua estrutura carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (NACZK; SHAHIDI, 2004). Trata-se de um dos vários compostos enviados pelas raízes da planta para proteger e nutrir os botões à medida que crescem e é conhecido por repelir insetos. A quantidade de cafeína no chá, pelo peso da folha seca, é semelhante à do café. No entanto, os polifenóis (taninos) no chá regulam e retardam a liberação de cafeína, de modo que a sensação de alerta dura muito mais tempo (GAYLARD, 2016). Além da cafeína, a teobromina e a teofilina também são encontradas nas folhas do chá, mas em menor quantidade (AQUARONE *et al.*, 2001).

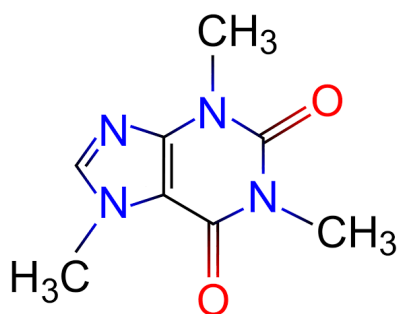


Figura 18: Estrutura química da cafeína.

Os níveis de cafeína dependem do tipo de chá usado, da estação do ano em que as folhas são colhidas, da temperatura da água e do tempo de infusão (GAYLARD, 2016). As folhas de *Camellia sinensis* mais novas apresentam mais cafeína que as folhas adultas. Além de contribuir para efeito estimulante, a cafeína forma complexo com as teaflavinas, modificando o sabor e contribuindo para o frescor da bebida (OBANDA; OWUOR; TAYLOR, 1997).

Diferentes técnicas têm sido utilizadas para quantificação de cafeína como: gravimetria, espectrofotometria e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), sendo a última a mais utilizada (DE MARIA; MOREIRA, 2007). A técnica de HPLC com detecção de UV/Vis é amplamente utilizada para quantificação de cafeína e outros alcaloides. A maioria dos estudos quantifica cafeína em bebidas como chás e bebidas energéticas utilizando como fase móvel acetonitrila (BARRETO ALVES; BRAGAGNOLO, 2002; SHISHOV *et al.*, 2019).

2.9 Kombucha

Outro alimento que vem se popularizando no Brasil e que está dentro das tendências atuais de mercado é a kombucha, uma bebida fermentada de origem asiática, à base de chá verde e/ou chá preto. Ela é resultado da fermentação de uma associação simbiótica de bactérias (primordialmente por bactérias acéticas) e leveduras, onde se forma uma película chamada SCOBY (*Symbiotic Culture of Bacteria and Yeasts*) (Figura 19), que realiza várias reações bioquímicas durante sua fermentação (CHEN; LIU, 2000). Essa cultura simbiótica é composta por bactérias do ácido acético (espécies *Komagataeibacter*, *Gluconobacter* e *Acetobacter*) (DE ROOS; DE VUYST, 2018), bactérias do ácido láctico (*Lactobacillus*, *Lactococcus*) (MARSH *et al.*, 2014), e leveduras (*Schizosaccharomyces pombe*, *Saccharomyces ludwigii*, *Kloeckera apiculata*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Zygosaccharomyces bailii*, *Torulaspota delbrueckii*, *Brettanomyces bruxellensis*) (COTON *et al.*, 2017). Sob condições aeróbicas, a simbiose da kombucha é capaz de converter um substrato muito simples (sacarose e chá preto ou verde), durante um período de 7 a 10 dias, em uma bebida ligeiramente gaseificada, levemente azeda e refrescante (MALBAŠA *et al.*, 2011), que contém ácidos, pequenas quantidades de etanol e CO₂ (DE FILIPPIS *et al.*, 2018).



Figura 19: SCOBY (*Symbiotic Culture of Bacteria and Yeasts*).

A kombucha é geralmente preparada a partir de chá preto ou verde. Não é recomendado o uso de chás herbais como o único chá para a kombucha, pois isso pode degradar lentamente a saúde do SCOBY e a vitalidade da kombucha. No entanto, é possível usar chás herbais como ingrediente principal em uma mistura de chá, contribuindo com até 75% do total, com um chá *Camellia sinensis* representando os outros 25% (este é o mínimo – é recomendado de 50 a 75% de chá *Camellia sinensis* para melhores resultados a longo prazo). Como alternativa, é possível usar um chá de ervas puro e a cada quatro lotes utilizar chá de *Camellia sinensis* para revigorar a cultura (CRUM; LAGORY, 2016).

A kombucha é declaradamente o produto de crescimento mais rápido no mercado de bebidas funcionais (TROITINO, 2017) e uma das bebidas fermentadas de baixo teor alcoólico mais populares do mundo (BASCHALI *et al.*, 2017). Sua popularidade como alimento funcional é impulsionada por seus supostos benefícios para a saúde, que incluem múltiplas propriedades funcionais como potencial anti-inflamatório e atividade antioxidante (VILLARREAL-SOTO *et al.*, 2018), redução dos níveis de colesterol e pressão arterial, redução da propagação do câncer, melhora do fígado, do sistema imunológico e das funções gastrointestinais (LEAL *et al.*, 2018). A FDA (*Food and Drug Administration*) afirma que, quando preparada com cuidado e higiene, a kombucha é segura para consumo humano (ROCHA, 2018).

2.9.1 Composição

A kombucha é composta de duas fases: um biofilme flutuante e uma fase líquida azeda. Ácido acético, ácido glucônico e etanol são os principais componentes do líquido e também do biofilme, devido à sua grande capacidade de absorção de água (CZAJA *et al.*, 2006). Além dos ácidos acético e glucônico, ácidos tartárico, málico e cítrico estão presentes em menor proporção. Todos esses ácidos são responsáveis por seu sabor azedo característico (JAYABALAN; MARIMUTHU; SWAMINATHAN, 2007).

A kombucha pode ajudar a povoar o intestino com boas bactérias e leveduras ricas em vitamina B, diminuir o pH do estômago e iniciar a digestão e a absorção nutricional com uma série de ácidos e enzimas saudáveis. O ácido acético fornece sabor e poder antimicrobiano; os ácidos glucônico, butírico e láctico reconstróem o revestimento do

intestino, equilibram o pH e destroem o supercrescimento da *Candida*; e as enzimas invertase e fitase clivam moléculas de açúcar mais longas em moléculas menores, reduzindo o impacto no sistema digestivo. Além disso, as propriedades de reforço imunológico da kombucha começam com o suporte à função digestiva na forma de organismos vivos e ácidos saudáveis, permitindo que o corpo se proteja mais eficazmente. A partir daí, a atividade antioxidante da kombucha, que elimina do corpo os radicais livres, pode iniciar a decomposição de polifenóis e a produção de potências, como vitamina C e DSL (ácido D-sacárico-1,4-lactona). Além disso, a kombucha auxilia na remoção de impurezas do sangue e órgãos. O ácido glucônico e os ácidos glucorônicos ligam-se a toxinas no fígado, transformando-as de lipossolúveis em hidrossolúveis, para que possam ser eliminadas através da urina (CRUM; LAGORY, 2016). A composição bioquímica da kombucha está mostrada na Figura 20.

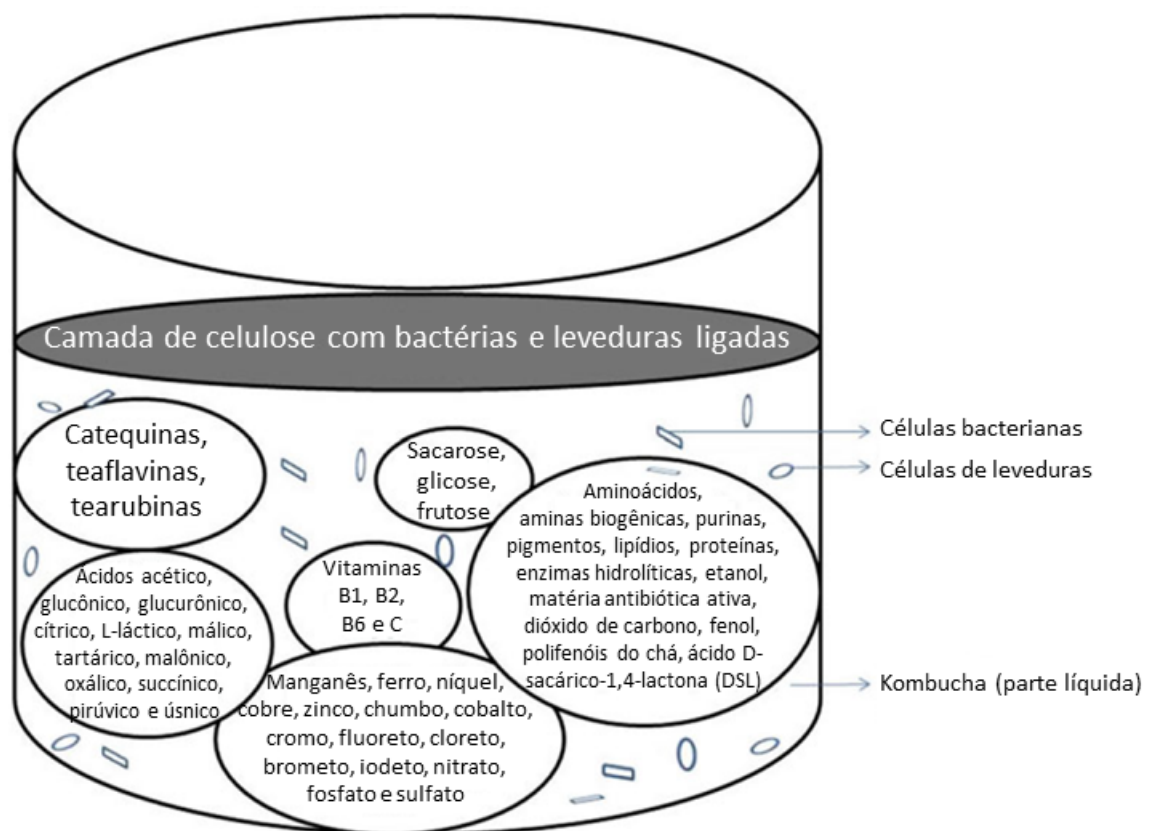


Figura 20: Composição bioquímica da kombucha. Fonte: adaptado de JAYABALAN; MALBAŠA; SATHISHKUMAR (2017).

2.9.2 Produção

Fermentação e respiração são os dois processos pelos quais a levedura metaboliza (quebra) os carboidratos. A fermentação ocorre em condições anaeróbias (sem oxigênio) e é o processo pelo qual a levedura decompõe os açúcares em dióxido de carbono e etanol. A respiração ocorre em condições aeróbias (com oxigênio) e converte açúcares em dióxido de carbono e água. A kombucha é uma cultura única, na medida em que emprega os dois processos em momentos diferentes do ciclo de produção (CRUM; LAGORY, 2016).

A levedura e as bactérias em uma cultura kombucha mantêm uma teia intrincada de interdependência. Quando a cultura e o líquido inicial são adicionados a um novo lote de chá doce, a levedura começa a quebrar as ligações químicas fracas da molécula de sacarose, separando-a em seus componentes de frutose e glicose. Nesta fase, onde o oxigênio está prontamente disponível, a levedura se envolve na respiração, criando dióxido de carbono e água, e os glóbulos da levedura pairam perto da superfície do líquido. À medida que a levedura decompõe o açúcar, as bactérias utilizam a glicose como energia para gerar nanofibras de celulose, construindo a nova camada por cima da bebida. Uma vez que o novo SCOBY cobre completamente a superfície do recipiente de fermentação, os níveis de oxigênio diminuem, fazendo com que a levedura mude da respiração para a fermentação. Nessa fase elas começam a produzir dióxido de carbono e etanol, que as bactérias usam para sintetizar os ácidos que dão à kombucha seu sabor azedo e contribuem para seus benefícios à saúde (CRUM; LAGORY, 2016). Também é notável a produção de ácidos glucônico e glucurônico. A atividade metabólica principal da kombucha está mostrada na Figura 21.

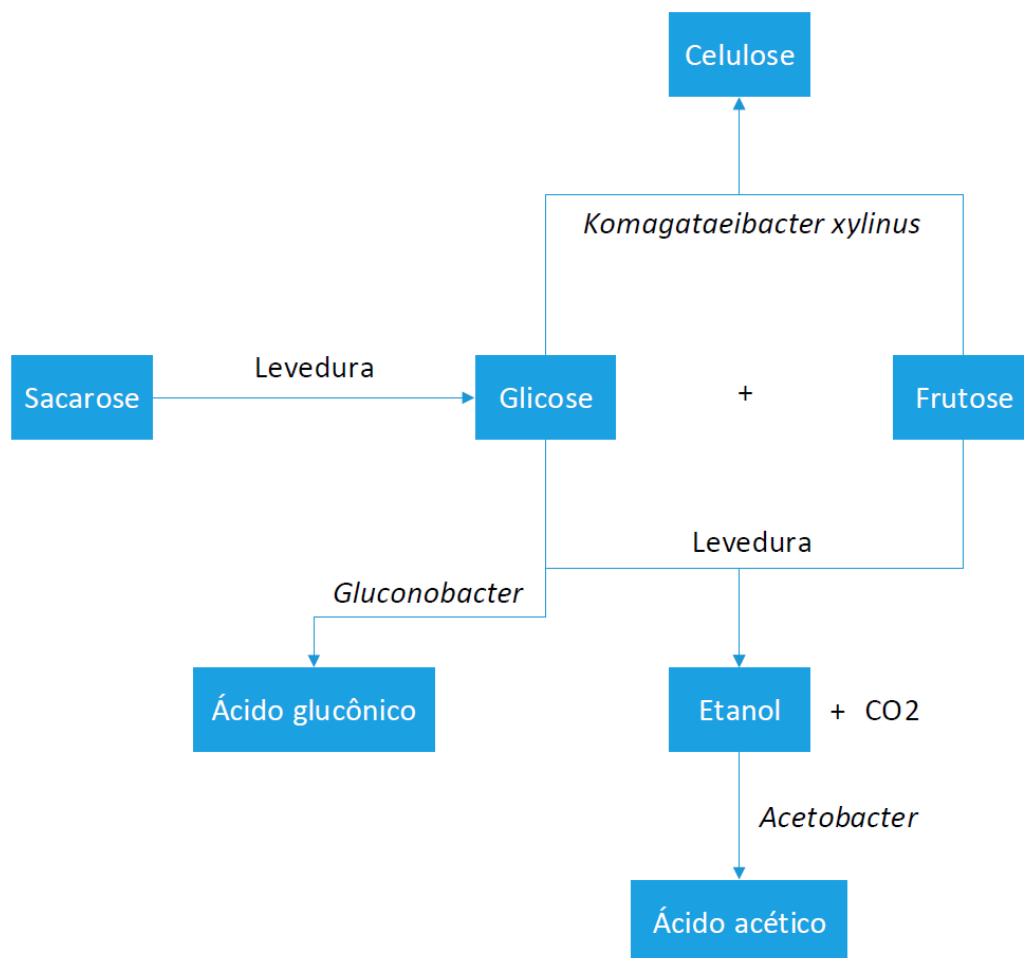


Figura 21: Atividade metabólica principal da kombucha. Fonte: adaptado de MARKOV et al. (2003) e VILLARREAL-SOTO et al. (2018).

Existem vários tipos de bactérias que podem produzir celulose microbiana, como: *Aerobacter*, *Agrobacterium*, *Azotobacter*, *Rhizobium*, *Salmonella* e *Gluconacetobacter* (MOHITE; PATIL, 2013). Entre o gênero *Acetobacter*, a espécie dominante é *Acetobacter*

xylinum, reclassificada como *Gluconacetobacter xylinus* e, mais recentemente, para *Komagataeibacter xylinus* (YAMADA *et al.*, 2012). Uma atividade bioquímica específica dessa bactéria é a oxidação da glicose em ácido glucônico, que é encontrada na fase líquida; outro metabolismo específico leva à síntese de celulose microbiana, formando o biofilme que permanece na superfície do líquido. O processo inclui a síntese de difosfoglicose de uridina (UDPGlc), que é o precursor da celulose, então cada célula única de *Acetobacter* pode polimerizar até 200.000 resíduos de glicose por segundo em cadeias β -1,4-glucana. A vantagem desta forma de produção de celulose é que a bactéria cresce rapidamente sob condições controladas e pode produzir celulose a partir de uma variedade de fontes de carbono, incluindo glicose, etanol, sacarose e glicerol (VILLARREAL-SOTO *et al.*, 2018).

2.10 Bio-óleo, biochar e gás de pirólise

2.10.1 Pirólise

Pirólise é a decomposição térmica de biomassas em temperaturas entre 300 e 800 °C na ausência de oxigênio (BRIDGWATER, 2011). É essencialmente um processo de recuperação de energia, que permite a conversão da biomassa em bio-óleo (produto líquido), biochar/carvão (produto sólido) e gases não condensáveis (DAI *et al.*, 2019).

As etapas de uma planta de pirólise compreendem a recepção, armazenamento da matéria-prima, pré-processamentos como moagem e secagem, alimentação, conversão no reator, separação de produtos e, em alguns casos, o aprimoramento ou refino dos produtos obtidos (RAYMUNDO, 2016). A Figura 22 mostra um fluxograma de processo típico de uma unidade de pirólise de biomassas. As configurações utilizadas podem variar conforme o material pirolisado, tipo de reator, mercado dos produtos, entre outros aspectos. Um ponto comum, no entanto, é a utilização dos produtos da pirólise, como biochar e gás para suprimento da demanda de calor e energia elétrica do próprio processo (BASU, 2010; BRIDGWATER, 2012; DHYANI; BHASKAR, 2018). Também ocorre o reciclo dos gases do processo para manutenção da atmosfera livre de oxigênio e controle do tempo de residência dos voláteis (MULLEN; BOATENG; GOLDBERG, 2013). Além disso, o biochar pode ser utilizado como adubo, o que torna o processo limpo e sem geração de resíduos (Espindola, 2014), indo ao encontro dos objetivos da economia circular.

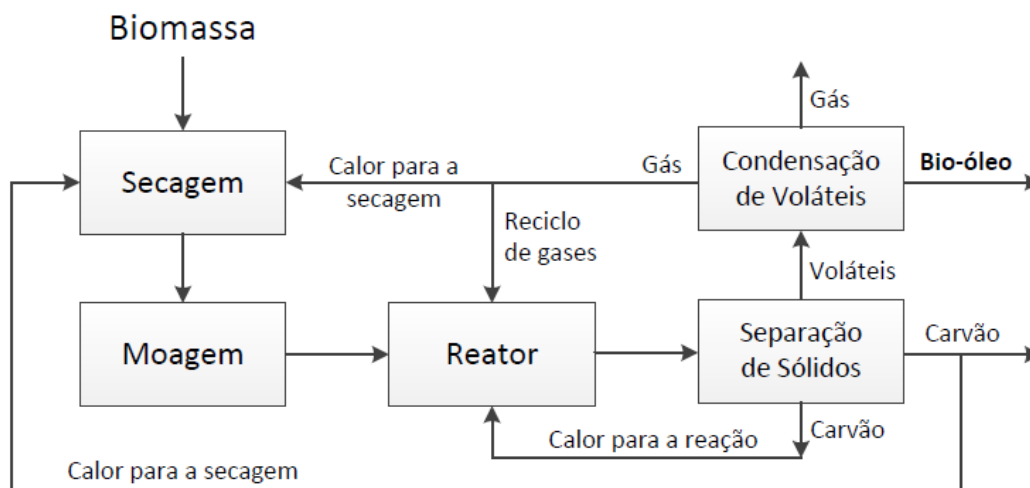


Figura 22: Fluxograma de um processo típico de pirólise rápida. Fonte: Espindola (2014)

A distribuição dos produtos da pirólise é afetada por uma série de fatores, incluindo o tipo de biomassa, temperatura de operação, tipo do reator e o modo de operação (DAI *et al.*, 2019). De acordo com os parâmetros de operação, a pirólise pode ser rotulada como flash, rápida, intermediária, lenta, torrefação, e outros. O carvão é o principal produto de pirólise lenta, processo no qual a biomassa é aquecida lentamente a temperaturas entre 300 e 400°C. Já nos processos de pirólise rápida, caracterizada por elevadas taxas de aquecimento até temperaturas na faixa de 400 a 800°C, o principal produto é o bio-óleo.

2.10.2 Bio-óleo

O produto líquido da pirólise rápida é o bio-óleo (Figura 23), um líquido marrom, com odor de fumaça, constituído por uma mistura de compostos orgânicos e uma grande quantidade de água (BRIDGWATER, 2006). Esta mistura de compostos orgânicos é muito complexa porque eles são formados pela fragmentação e despolimerização das hemiceluloses, celulose e lignina (ALVAREZ *et al.*, 2014). Os compostos orgânicos são diversos, tais como álcoois, cetonas, ácidos, aldeídos, fenóis, ésteres, éteres, furanos, açúcares, alcenos, compostos nitrogenados e oxigenados variados, bem como partículas sólidas. O teor de água depende da umidade inicial da biomassa e dos parâmetros da pirólise (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).



Figura 23: Bio-óleo.

Os líquidos possuem densidade superior à da biomassa inicial, são bombeáveis e armazenáveis. Caracterizam um recurso interessante que, como o petróleo, são misturas complexas de compostos orgânicos, e sendo assim poderiam ser processados em uma

biorrefinaria para a obtenção de produtos químicos e polímeros renováveis (PINHEIRO PIRES *et al.*, 2019). Além disso, é também visada sua utilização como combustível, onde existe a oportunidade de substituição dos combustíveis fósseis, com a exportação para uso em processos de combustão e gaseificação industriais (BALOCH *et al.*, 2018; SHARIFZADEH *et al.*, 2019).

Os bio-óleos geralmente apresentam uma baixa estabilidade, o que resulta na separação em duas fases: a fase leve é aquosa e a fase mais pesada é a orgânica. A fase aquosa possui coloração mais clara e é rica em água e ácidos. A fase orgânica é a de maior interesse, pois é rica em compostos orgânicos e possui um maior poder calorífico, tendo uma coloração mais escura e com odor mais proeminente devido a seus compostos (CEN *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2017).

O bio-óleo é habitualmente o produto mais desejado da pirólise, já que apresenta a maior gama de aplicações e o maior valor agregado. Possui uma densidade energética maior que a da biomassa, pode ser facilmente armazenado e transportado (BALAT, 2011). As aplicações mais comuns são como combustíveis para geração de calor e eletricidade em caldeiras, fornos e incineradores (GRAHAM *et al.*, 1994), motores a diesel (CHIARAMONTI *et al.*, 2003) e turbinas a gás (CRAYFORD *et al.*, 2010). Adicionalmente podem ser utilizados como matéria-prima para obtenção de químicos, como fenóis para produção de resinas, aditivos para fertilizantes e produtos farmacêuticos, agentes aromatizantes, como o glicolaldeído na indústria alimentícia, que é utilizado para escurecer e aromatizar carnes (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

O bio-óleo integral pode ser usado na obtenção de produtos químicos úteis. Por exemplo, ácidos carboxílicos e fenóis podem reagir facilmente com cal para formar sais de cálcio e fenatos. Baseado nesta propriedade, a empresa *Dynamotive Corporation* desenvolveu um produto (*BioLime*) para o sequestro de SO_x das emissões na combustão de carvão. Outro exemplo é o uso do bio-óleo como preservante de madeiras, como uma alternativa ao creosoto. Alguns fenólicos presentes no bio-óleo possuem ação antifúngica e inseticida, logo impregnar a madeira com bio-óleo pode proteger de fungos que a danificam (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004).

A fase aquosa do bio-óleo vem sendo amplamente estudada no pré-tratamento de biomassas para a pirólise. Cen *et al.* (2019), Chen *et al.* (2017) e Zhang *et al.* (2016d) propuseram aplicar a fase aquosa do bio-óleo para realizar uma lavagem ácida da biomassa antes de ser pirolisada. O alto teor de ácidos, como ácido acético, pode remover espécies metálicas da biomassa e assim melhorar a qualidade do bio-óleo. Também é utilizada como matéria-prima para a conhecida “fumaça líquida” da empresa *Red Arrow Products*, um flavorizante que confere sabor de defumado aos alimentos. Outra aplicação é na produção de sais de cálcio a partir de ácidos carboxílicos para descongelar estradas em países com a presença de neve (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004).

A fase orgânica do bio-óleo pode ser utilizada no desenvolvimento de resinas para servir de cola em compensados de madeira e aglomerados de partículas apresentando uma elevada resistência mecânica, baixo custo e toxicidade. Após um processo de separação também pode ser obtido o levoglucosano, utilizado como surfactante na

produção de polímeros biodegradáveis e na indústria farmacêutica (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004).

2.10.3 Biochar

O produto sólido obtido a partir da pirólise de biomassas é o biochar (Figura 24). Trata-se de um sólido com alto teor de carbono e que preserva a maioria dos minerais contidos na biomassa inicial (WEBER; QUICKER, 2018; ZHANG *et al.*, 2019).



Figura 24: Biochar.

As aplicações do biochar são diversas, sendo a mais básica sua utilização como combustível (BRIDGWATER, 2012; DHYANI; BHASKAR, 2018; SHARIFZADEH *et al.*, 2019). Além disso, devido à sua área superficial, porosidade, grupos funcionais e demais características específicas, o biochar pode ser produzido, ativado ou modificado para aplicações específicas tais como adsorvente de metais e poluentes orgânicos em solos, efluentes e gases; tratamento de água; carga em cimentos e asfaltos; catalisador; e ser aplicado em capacitores e baterias para armazenamento de energia elétrica (AWASTHI *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2017; WEBER; QUICKER, 2018; ZHANG *et al.*, 2019). Do biochar também podem ser obtidas as cinzas, estas são empregadas em diversas aplicações. Uma das aplicações é a síntese de catalisadores; Schmitz (2019) propôs o uso das cinzas de casca de arroz na síntese de zeólitas de diversos tipos. Em Itaqui – RS, a empresa *Oryzasil* utiliza a casca de arroz em um processo de obtenção da sílica precipitada amorfa.

Na sua aplicação em agricultura, promove a liberação lenta de nutrientes (evitando perdas lixiviação), controla o pH do solo, melhora níveis de água e oxigênio e serve como micro-habitat para microrganismos, características capazes de aumentar a produtividade (OLIVEIRA *et al.*, 2017). Quando utilizado em compostagem com resíduos sólidos orgânicos reduz a emissão de gases do efeito estufa como CO₂, CH₄ e N₂O (SANCHEZ-MONEDERO *et al.*, 2018). Também pode ser utilizado como melhorador de solo, a exemplo dos solos de Terra-Preta na bacia do Amazonas (MATOVIC, 2011; TENENBAUM, 2009), onde participa aprimorando a capacidade de armazenamento de água, níveis de oxigênio, imobiliza poluentes, e promove a abundância, diversidade e atividade microbiológica (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

A utilização do biochar em solos deve desempenhar um papel fundamental na mitigação da mudança climática através do sequestro de carbono, visto que o carbono presente nas biomassas se transforma em uma forma mais estável, ou de maior

recalcitrância, quando convertido em biochar em temperaturas acima de 300°C, permanecendo nos solos por períodos de milhares de anos (OLIVEIRA *et al.*, 2017; SETTE *et al.*, 2020; WEBER; QUICKER, 2018). Desta forma, o CO₂ capturado pelas plantas não é liberado para a atmosfera, como acontece na queima ou decomposição, mas fica armazenado sob a forma de carbono no biochar (GLASER *et al.*, 2009; MATOVIC, 2011; TENENBAUM, 2009; WEBER; QUICKER, 2018).

2.10.4 Gás de Pirólise

Os gases gerados durante o processo de pirólise são geralmente compostos por dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂), hidrocarbonetos leves, como metano (CH₄), etano (C₂H₆), eteno (C₂H₄) e pequenas quantidades de outros gases, como propano (C₃H₈), amônia (NH₃), óxidos de nitrogênio (NO_x) e óxidos de enxofre (SO_x). Possuem poder calorífico inferior entre 10 e 20 MJ/m³ (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

O gás de pirólise pode ser aplicado na geração de calor e de eletricidade, como gás de combustão em motores de ignição, tanto diretamente aplicado quanto em co-combustão com carvão. Também pode ser utilizado para a obtenção de compostos gasosos, incluindo CH₄ e H₂. Outra aplicação bastante comum é na integração energética do processo de pirólise, em que é usado como gás de arraste ou para pré-aquecer o gás inerte (KAN *et al.*, 2016).

2.11 Referências

ABIA. **Números do Setor - Faturamento**. [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: <https://www.abia.org.br/vsn/anexos/faturamento2018.pdf>. .

AHMED, S.; STEPP, J. R. Green Tea. *In*: TEA IN HEALTH AND DISEASE PREVENTION. [S. l.]: Elsevier, 2013. p. 19–31.

ALASALVAR, C. *et al.* Comparison of volatiles, phenolics, sugars, antioxidant vitamins, and sensory quality of different colored carrot varieties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 49, n. 3, p. 1410–1416, 2001.

ALVAREZ, J. *et al.* **Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor**. [S. l.: s. n.], 2014.

AMES, B. N.; GOLD, L. S.; WILLETT, W. C. The causes and prevention of cancer. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, [s. l.], v. 92, n. 12, p. 5258–5265, 1995.

ANDREW, S.; RIES, B. **Coca-Cola will sell an alcoholic drink nationwide in Japan after a successful test run**. [S. l.], 2019. Disponível em: <https://edition.cnn.com/2019/07/23/us/coke-alcohol-japan-trnd/index.html>. Acesso em: 30 jan. 2020.

ANVISA. **RDC N° 716, DE 1° JULHO DE 2022**. 2022.

AQUARONE, E. *et al.* **Biotecnologia Industrial**. 1. ed. São Paulo: [s. n.], 2001.

AWASTHI, M. K. *et al.* Heterogeneity of biochar amendment to improve the carbon and nitrogen sequestration through reduce the greenhouse gases emissions during sewage sludge composting. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 224, p. 428–438, 2017.

BABBITT, C. W. *et al.* Resources , Conservation & Recycling Closing the loop on circular economy research : From theory to practice and back again. **Resources, Conservation & Recycling**, [s. l.], v. 135, n. May, p. 1–2, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.012>.

BAJOUB, A. *et al.* Assessing the varietal origin of extra-virgin olive oil using liquid chromatography fingerprints of phenolic compound, data fusion and chemometrics. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 215, p. 245–255, 2017.

BALAT, M. An overview of the properties and applications of biomass pyrolysis oils. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, [s. l.], v. 33, n. 7, p. 674–689, 2011.

BALOCH, H. A. *et al.* Recent advances in production and upgrading of bio-oil from biomass: A critical overview. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 5101–5118, 2018.

BARRETO ALVES, A.; BRAGAGNOLO, N. Determinação simultânea de teobromina, teofilina e cafeína em chás por cromatografia líquida de alta eficiência. **Revista Brasileira de Ciências Farmaceuticas/Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, [s. l.], v. 38, n. 2, p. 237–243, 2002.

BASCHALI, A. *et al.* Traditional low-alcoholic and non-alcoholic fermented beverages consumed in European countries: a neglected food group. **Nutrition Research Reviews**, [s. l.], v. 30, n. 01, p. 1–24, 2017.

BASU, P. Pyrolysis and Torrefaction. *In*: BIOMASS GASIFICATION DESIGN HANDBOOK. [S. l.]: Elsevier, 2010. p. 65–96.

BBC NEWS. **Coca-Cola launches its first alcoholic drink in Japan**. [S. l.], 2018. Disponível em: <https://www.bbc.com/news/world-asia-44276218>. .

BORGES, F. C. **Proposta de um Modelo Conceitual de Biorrefinaria com Estrutura Descentralizada**. 2010. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2010.

BOROSKI, M. *et al.* **Antioxidantes Princípios e Métodos Analíticos**. 1. ed. Curitiba: [s. n.], 2015.

BOUÇAS, C. **Coca-Cola acirra disputa pelo bolso do consumidor**. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://valorinveste.globo.com/mercados/renda-variavel/empresas/noticia/2020/01/06/coca-cola-acirra-disputa-pelo-bolso-do-consumidor.ghtml>. Acesso em: 30 jan. 2020.

BRADBURY, J. H.; HOLLOWAY, W. D. **Chemistry of Tropical Root Crop" significance for nutrition and agriculture in the Pacific**. Melbourne: ACIAR Monograph No. 6., 1988.

BRASIL. **Decreto Nº 6.871, de 4 de Junho de 2009**. 2009.

BRIDGWATER, T. Biomass for energy. [s. l.], v. 1768, n. July, p. 1755–1768, 2006.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. [s. l.], v. 8, 2011.

BRIDGWATER, A. . Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 38, p. 68–94, 2012.

BUENO, A. M. C.; TORRES, D. A. P. **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da Agenda 2030 e bioeconomia: oportunidades e potencialidades para atuação da Embrapa**. Brasília, DF: [s. n.], 2022.

CANAL RURAL. **Usina no Rio Grande do Sul produzirá etanol a partir de batata-doce**. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://www.canalrural.com.br/noticias/usina-etanol-batata-doce/>. Acesso em: 8 out. 2022.

CASTRO, L. A. S. **Etanol de batata-doce, uma realidade**. [S. l.], 2015. Disponível em: <https://www.grupocultivar.com.br/noticias/artigo-etanol-de-batata-doce-uma-realidade>. Acesso em: 17 ago. 2017.

CEN, K. *et al.* 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**, [s. l.], v. 278, n. January, p. 26–33, 2019.

CHAVES, J. B. P. **Cachaça: produção artesanal de qualidade (Manual técnico)**. Viçosa: CPT, 1998.

CHEN, D. *et al.* An approach for upgrading biomass and pyrolysis product quality using a combination of aqueous phase bio-oil washing and torrefaction pretreatment. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 233, p. 150–158, 2017.

CHEN, C.; LIU, B. Y. Changes in major components of tea fungus metabolites during prolonged fermentation. **Journal of Applied Microbiology**, [s. l.], v. 89, n. 5, p. 834–839, 2000.

CHIARAMONTI, D. *et al.* Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines - Part 1: Emulsion production. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], 2003.

CLIFFORD, M. N. *et al.* Hierarchical scheme for LC–MSn identification of chlorogenic acids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 51, p. 2900–2911, 2003.

COTON, M. *et al.* Unraveling microbial ecology of industrial-scale Kombucha fermentations by metabarcoding and culture-based methods. **FEMS Microbiology**

Ecology, [s. l.], v. 93, n. 5, p. 1–16, 2017.

CRAYFORD, A. P. *et al.* Comparison of gas-oil and bio-oil spray performance for use in a gas turbine. *In:* , 2010. **Proceedings of the ASME Turbo Expo**. [S. l.: s. n.], 2010.

CRUM, H.; LAGORY, A. **The Big Book of Kombucha: Brewing, Flavoring, and Enjoying the Health Benefits of Fermented Tea**. [S. l.]: Storey Publishing, LLC, 2016.

CZAJA, W. *et al.* Microbial cellulose - The natural power to heal wounds. **Biomaterials**, [s. l.], v. 27, n. 2, p. 145–151, 2006.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. [s. l.], n. 12, p. 590–598, 2004.

DAI, L. *et al.* Integrated process of lignocellulosic biomass torrefaction and pyrolysis for upgrading bio-oil production: A state-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 107, n. January, p. 20–36, 2019.

DE FILIPPIS, F. *et al.* Different temperatures select distinctive acetic acid bacteria species and promotes organic acids production during Kombucha tea fermentation. **Food Microbiology**, [s. l.], v. 73, p. 11–16, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fm.2018.01.008>.

DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A. Cafeína: Revisão sobre métodos de análise. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, n. 1, p. 99–105, 2007.

DE ROOS, J.; DE VUYST, L. Acetic acid bacteria in fermented foods and beverages. **Current Opinion in Biotechnology**, [s. l.], v. 49, p. 115–119, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2017.08.007>.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 129, p. 695–716, 2018.

DIAS, M. O. D. S. **Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço**. 2008. - Universidade Estadual de Campinas, [s. l.], 2008.

ECHER, F. R.; CRESTE, J. E.; TORRE, E. de J. R. de la. **Nutrição e adubação da batata-doce**. 1ª ed.ed. Presidente Prudente: Ed. do Autor, 2015.

EL PAÍS. **Economia: Coca-Cola prepara a sua primeira bebida com álcool em 130 anos de história**. [S. l.], 2018. Disponível em: https://brasil.elpais.com/brasil/2018/03/07/economia/1520408320_489966.html. Acesso em: 3 maio 2018.

EL SHEIKHA, A. F.; RAY, R. C. Potential impacts of bioprocessing of sweet potato: Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [s. l.], v. 57, n. 3, p. 455–471, 2017.

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. **Completando a figura: Como a economia circular**

ajuda a enfrentar as mudanças climáticas. [S. l.: s. n.], 2019.

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. **Towards the circular economy. Economic and business rationale for an accelerated transition.** [S. l.], 2013. Disponível em: <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/publications/Elle-MacArthur-Foundation-Towards-the-Circular-Economy-vol.1.pdf>. Acesso em: 26 maio 2020.

EMBRAPA. **Bioeconomia - sobre o tema.** [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.embrapa.br/tema-bioeconomia/sobre-o-tema>. Acesso em: 16 jun. 2022.

EMBRAPA. **BRS Cuia.** [S. l.], 2011. Disponível em: <https://www.embrapa.br/clima-temperado/busca-de-solucoes-tecnologicas/-/produto-servico/1003/batata-doce---brs-cuia>. Acesso em: 13 jan. 2020.

EMBRAPA. **Sistemas de produção.** [S. l.], 2008. Disponível em: https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Batata-doce/Batata-doce_Ipomoea_batatas/composicao_uso.html. Acesso em: 10 maio 2017.

ESPINDOLA, J. da S. **Desenvolvimento de catalisadores a base de HZSM-5 modificada por metais para o processo de pirólise rápida.** 2014. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2014.

ESTADÃO CONTEÚDO. **Coca-Cola cresce com outros produtos e lança bebida alcoólica.** [S. l.], 2019. Disponível em: <https://exame.abril.com.br/negocios/coca-cola-cresce-com-outros-produtos-e-lanca-bebida-alcoolica/>. Acesso em: 30 jan. 2020.

FAO. **EST: Tea - FAO.** [S. l.], 2022. Disponível em: <http://www.fao.org/economic/est/est-commodities/tea/en/>. Acesso em: 28 jan. 2022.

FAO. **Key facts on food loss and waste you should know.** [S. l.: s. n.], 2012. Disponível em: <http://www.fao.org/save-food/resources/keyfindings/en/>.

FAO. **Statistical Website.** [S. l.], 2011. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data>. Acesso em: 18 abr. 2016.

FEIX, R. D.; LEUSIN JÚNIOR, S. **Painel do agronegócio no Rio Grande do Sul — 2019.** Porto Alegre: [s. n.], 2019.

FELTRAN, J. C.; VALLE, T. R. **Batata-doce (Ipomoea batatas): matéria-prima alternativa para produção de etanol.** São Paulo: [s. n.], 2008.

FIA. **Bioeconomia: o que é, importância e o potencial do Brasil.** [S. l.], 2021. Disponível em: <https://fia.com.br/blog/bioeconomia/>. Acesso em: 17 jun. 2022.

FILHO, W. G. V. **Bebidas Alcoólicas - Ciência e Tecnologia - Vol. 1.** 2. ed. São Paulo: Blucher, 2016.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **FAOSTAT -**

Countries by commodity. [S. l.], 2022. Disponível em: https://www.fao.org/faostat/en/#rankings/countries_by_commodity. Acesso em: 12 fev. 2022.

FRUKI. **A FRUKI - Indústria.** [S. l.], 2014. Disponível em: https://www.fruki.com.br/a_fruki/industria. Acesso em: 30 jan. 2020.

GAYLARD, L. **O livro do chá: história, espécies e variedades, indicadores de qualidade, técnicas de preparo, chás pelo mundo, utensílios, receitas.** São Paulo: PUBLIFOLHA, 2016.

GLASER, B. *et al.* **Biochar is carbon negative.** [S. l.: s. n.], 2009.

GLOBAL FOOTPRINT NETWORK. **National Footprint and Biocapacity Accounts 2019.** [S. l.: s. n.], 2019.

GLOBORURAL. **FAO prevê aumento da produção e consumo de chá no mundo.** [S. l.], 2019. Disponível em: <https://revistagloborural.globo.com/Noticias/Agricultura/noticia/2018/05/fao-preve-aumento-da-producao-e-consumo-de-cha-no-mundo.html>. Acesso em: 28 jan. 2019.

GONÇALVES NETO, A. C. **Aptidões para consumo humano, produção de etanol e alimentação animal em clones de batata-doce.** 2010. 77 f. - Lavras: UFLA, [s. l.], 2010.

GRACE, M. H. *et al.* Phytochemical changes in phenolics, anthocyanins, ascorbic acid, and carotenoids associated with sweetpotato storage and impacts on bioactive properties. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 145, p. 717–724, 2014.

GRAHAM, R. G. *et al.* Commercial-scale rapid thermal processing of biomass. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], 1994.

HOFMANN, F. Circular business models: Business approach as driver or obstruc-
ter of sustainability transitions?. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 224, p. 361–374, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.115>.

HUE, S.; BOYCE, A. N.; SOMASUNDRAM, C. Antioxidant activity, phenolic and flavonoid contents in the leaves of different varieties of sweet potato (*Ipomoea batatas*). **Australian Journal of Crop Science**, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 375–380, 2012.

IEA BIOENERGY. **Bio-based Chemicals: Value Added Products from Biorefineries.** [S. l.: s. n.], 2012.

IPCC. **Climate Change and Land.** [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/srccl/>.

IRP. **Food systems and natural resources.** [S. l.: s. n.], 2016.

ISHIDA, H. *et al.* Nutritive evaluation on chemical components of leaves, stalks and stems of sweet potatoes (*Ipomoea batatas* Poir). **Food Chemistry**, [s. l.], v. 68, n. 3, p. 359–367,

2000.

ISHIGURO, K. *et al.* Suioh, A New Sweetpotato Cultivar for Utilization in Vegetable Greens. **Acta Horticulturae**, [s. l.], v. 637, p. 339–345, 2004.

ISHIGURO, K.; YAHARA, S.; YOSHIMOTO, M. Changes in polyphenols content and radical-scavenging activity of sweetpotato (*Ipomoea batatas* L.) during storage at optimal and low temperatures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 55, p. 10773–10778, 2007.

ISLAM, M. S. *et al.* Identification and Characterization of Foliar Polyphenolic Composition in Sweetpotato (*Ipomoea batatas* L.) Genotypes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 50, n. 13, p. 3718–3722, 2002.

ISLAM, S. **Nutritional and Medicinal Qualities of Sweetpotato Tops and Leaves**. Chicago: Cooperative Extension Program, 2014.

JAIROUN, A. A.; AL-HEMYARI, S. S.; SHAHWAN, M. The pandemic of COVID-19 and its implications for the purity and authenticity of alcohol-based hand sanitizers: The health risks associated with falsified sanitizers and recommendations for regulatory and public health bodies. **Research in Social and Administrative Pharmacy**, [s. l.], n. xxxx, p. 1–2, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sapharm.2020.04.014>.

JAYABALAN, R.; MALBAŠA, R. V.; SATHISHKUMAR, M. Kombucha Tea: Metabolites. *In*: MÉRILLON, J. M.; RAMAWAT, K. (org.). **Fungal Metabolites**. Cham: Springer, 2017. p. 965–978.

JAYABALAN, R.; MARIMUTHU, S.; SWAMINATHAN, K. Changes in content of organic acids and tea polyphenols during kombucha tea fermentation. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 102, n. 1, p. 392–398, 2007.

JIN, U. H. *et al.* A phenolic compound, 5-caffeoylquinic acid (chlorogenic acid), is a new type and strong matrix metalloproteinase-9 inhibitor: isolation and identification from methanol extract of *Euonymus alatus*. **Life Sciences**, [s. l.], v. 77, p. 2760–2769, 2005.

JIN, Y. *et al.* Comparison of ethanol production performance in 10 varieties of sweet potato at different growth stages. **Acta Oecologica**, [s. l.], v. 44, p. 33–37, 2012.

JING, Y. *et al.* Catalytic Production of Value-Added Chemicals and Liquid Fuels from Lignocellulosic Biomass. **Chem**, [s. l.], v. 5, n. 10, p. 2520–2546, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.05.022>.

KAMIWATARI, T. *et al.* Effects of a sweet potato cultivar on the quality of imo-shochu with references to the characteristic flavor. **Journal of the Brewing Society of Japan**, [s. l.], n. 101, p. 437–445, 2006.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 57, p. 1126–1140, 2016.

KHAN, N.; MUKHTAR, H. Tea polyphenols for health promotion. **Life Science**, [s. l.], v. 81, n. 7, p. 519–533, 2007.

KIM, H. W. *et al.* Anthocyanin changes in the Korean purple-fleshed sweet potato, Shinzami, as affected by steaming and baking. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 130, n. 4, p. 966–972, 2012.

LAREO, C.; FERRARI, M. D. Sweet Potato as a Bioenergy Crop for Fuel Ethanol Production: Perspectives and Challenges. *In*: RAY, R. C.; RAMACHANDRAN, S. (org.). **Bioethanol Production From Food Crops: Sustainable Sources, Interventions, and Challenges**. [S. l.]: Academic Press, 2019. p. 115–148.

LEA, A. Analysis of polyphenol antioxidants in. **Reading Scientific**, [s. l.], 2008.

LEAL, J. M. *et al.* A review on health benefits of kombucha nutritional compounds and metabolites. **CYTA - Journal of Food**, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 390–399, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/19476337.2017.1410499>.

LEMIRE, P. O. *et al.* GIS method to design and assess the transportation performance of a decentralized biorefinery supply system and comparison with a centralized system: case study in southern Quebec, Canada. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, [s. l.], v. 13, n. 3, p. 552–567, 2019.

LI, H. *et al.* **Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2017.

LIESEGANG, L. L. M. **Produção de álcool gel em biorrefinarias descentralizadas de etanol a partir de batata-doce**. 2020. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2020.

LIMA, J.D.; MAZZAFERA, P.; MORAES, W.S.; SILVA, R. B. Chá: aspectos relacionados à qualidade e perspectivas. **Ciência Rural**, [s. l.], v. 39, n. 4, p. 1270–1278, 2009.

LIMA, U. A. **Estudos dos principais fatores que afetam os componentes do coeficiente não álcool das aguardentes de cana**. 1964. - Universidade de São Paulo, [s. l.], 1964.

LIMA, V. L. A. G. de; MÉLO, E. de A.; LIMA, D. E. da S. Teor de Compostos Fenólicos Totais em Chás Brasileiros. **Brazilian Journal of Food Technology**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 187–190, 2004.

LIU, R. H. Potential synergy of phytochemicals in cancer prevention: mechanism of action. **The Journal of nutrition**, [s. l.], v. 134, n. 12 Suppl, p. 3479S-3485S, 2004.

LIU, G.; BAO, J. Constructing super large scale cellulosic ethanol plant by decentralizing dry acid pretreatment technology into biomass collection depots. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 275, n. November 2018, p. 338–344, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.061>.

MA, D.-F. Global market trends, challenges, and the future of the sweet potato processing industry. *In*: SWEET POTATO: CHEMISTRY, PROCESSING AND NUTRITION. [S. l.]: Academic

Press, 2019. p. 381–392.

MACHADO, C. M. M.; ABREU, F. R. Produção de álcool combustível a partir de carboidratos. **Revista de Política Agrícola**, [s. l.], v. 15, n. 3, p. 64–78, 2006.

MADIGAN, M. *et al.* **Microbiologia de Brock**. 12. ed.ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

MAK, M. W. *et al.* Bioresource Technology Sustainable food waste management towards circular bioeconomy: Policy review , limitations and opportunities. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 297, n. November 2019, p. 122497, 2020.

MALBAŠA, R. V. *et al.* Influence of starter cultures on the antioxidant activity of kombucha beverage. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 127, n. 4, p. 1727–1731, 2011.

MARKOV, S. *et al.* Kombucha - functional beverage: Composition, characteristics and process of biotransformation. **Hemijaska industrija**, [s. l.], v. 57, n. 10, p. 456–462, 2003.

MARSH, A. J. *et al.* Fermented beverages with health-promoting potential: Past and future perspectives. **Trends in Food Science and Technology**, [s. l.], v. 38, n. 2, p. 113–124, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2014.05.002>.

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

MATOVIC, D. Biochar as a viable carbon sequestration option: Global and Canadian perspective. [s. l.], 2011.

MELLO, L. D.; KUBOTA, L. T. Biosensors as a tool for the antioxidant status evaluation. **Talanta**, [s. l.], v. 72, n. 2, p. 335–348, 2007.

MELO, A. **5 iniciativas que surpreenderam na prevenção contra o COVID-19**. [s. l.], 2020. Disponível em: <https://revistacasaedjardim.globo.com/Curiosidades/noticia/2020/03/5-iniciativas-que-surpreenderam-na-prevencao-contra-o-covid-19.html>. Acesso em: 26 maio 2020.

MENDONÇA, A. G. **Análise do setor de bebidas alcólicas e suas principais tendências**. [s. l.], 2019. Disponível em: <https://www.ligafeausp.com/single-post/2019/11/20/Análise-do-setor-de-bebidas-alcólicas-e-suas-principais-tendências-3>. Acesso em: 17 jan. 2020.

MIKA, L. T.; CSÉFALVAY, E.; NÉMETH, A. Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals: Chemistry and Sustainability. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 118, p. 505–613, 2018.

MILLENNIUM ECOSYSTEM ASSESSMENT. **Ecosystems and Human Well-being: Synthesis**. Washington, DC, 2005. Disponível em: <http://www.millenniumassessment.org/documents/document.356.aspx.pdf>. Acesso em: 23 dez. 2019.

MOHITE, B. V.; PATIL, S. V. A novel biomaterial: bacterial cellulose and its new era

applications. **Biotechnology and Applied Biochemistry**, [s. l.], v. 61, n. 2, p. 101–110, 2013.

MU, T.-H. *et al.* Sweet potato staple foods. *In*: SWEET POTATO: CHEMISTRY, PROCESSING AND NUTRITION. [S. l.]: Academic Press, 2019. p. 273–302.

MU, T.-H.; SINGH, J. Sweet potato: chemistry, processing, and nutrition—an introduction. *In*: SWEET POTATO: CHEMISTRY, PROCESSING AND NUTRITION. [S. l.]: Academic Press, 2019. p. 1–4.

MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A.; GOLDBERG, N. M. Production of Deoxygenated Biomass Fast Pyrolysis Oils via Product Gas Recycling. **Energy & Fuels**, [s. l.], v. 27, n. 7, p. 3867–3874, 2013.

MURRAY, A. *et al.* The Circular Economy : An Interdisciplinary Exploration of the Concept and Application in a Global Context. **Journal of Business Ethics**, [s. l.], v. 140, n. 3, p. 369–380, 2017.

MUSSOLINE, W. A. *et al.* Agronomic productivity, bioethanol potential and postharvest storability of an industrial sweetpotato cultivar. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 95, p. 96–103, 2017.

NAÇÕES UNIDAS BRASIL. **Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável**. [S. l.], 2015. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/91863-agenda-2030-para-o-desenvolvimento-sustentavel>. Acesso em: 16 jun. 2022.

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of chromatography. A**, [s. l.], v. 1054, n. 1–2, p. 95–111, 2004.

NAYAK, A.; BHUSHAN, B. An overview of the recent trends on the waste valorization techniques for food wastes. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 233, n. July 2018, p. 352–370, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.041>.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. 6. eded. Porto Alegre: Artmed, 2014.

NIZAMI, A. S. *et al.* Waste biorefineries: Enabling circular economies in developing countries. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 241, p. 1101–1117, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.097>.

NREL. **Biomass Energy Basics**. [S. l.], 2019. Disponível em: <https://www.nrel.gov/research/re-biomass.html>. Acesso em: 15 maio 2019.

OBANDA, M.; OWUOR, P. O.; TAYLOR, S. J. Flavanol composition and caffeine content of green leaf as quality potential indicators of Kenyan black teas. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, [s. l.], v. 74, n. 2, p. 209–215, 1997.

OECD. **The Bioeconomy to 2030: Designing a Policy Agenda**. Paris, France: OECD Publishing, 2009.

OHDE, C. *et al.* **Economia Circular: Um modelo que dá impulso à economia, gera empregos e protege o meio ambiente.** São Paulo: Netpress Books, 2018.

OKUTSU, K. *et al.* Effects of the cultivation period of sweet potato on the sensory quality of imo-shochu, a Japanese traditional spirit. **Journal of the Institute of Brewing**, [s. l.], n. 122, p. 168–174, 2016.

OLIVEIRA, C. **Coca-Cola lança bebida alcoólica no Brasil pela primeira vez.** [S. l.], 2019. Disponível em: <https://exame.abril.com.br/negocios/coca-cola-lanca-bebidas-alcoolicas-no-brasil-pela-primeira-vez/>. Acesso em: 30 jan. 2020.

OLIVEIRA, F. R. *et al.* **Environmental application of biochar: Current status and perspectives.** [S. l.]: Elsevier Ltd, 2017.

PELLEGRINI, C. **The Shochu Handbook - An Introduction To Japan's Indigenous Distilled Drink.** 1ª ed.ed. [S. l.]: Telemachus Press, LLC, 2014.

PINHEIRO PIRES, A. P. *et al.* **Challenges and opportunities for bio-oil refining: A review.** [S. l.]: American Chemical Society, 2019.

PORTAL DA INDÚSTRIA. **O que é Bioeconomia?**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.portaldaindustria.com.br/industria-de-a-z/bioeconomia/#:~:text=O que é a bioeconomia%3F,-Bioeconomia e sustentabilidade&text=Aliar biodiversidade com tecnologia e,frente de outras economias mundiais.> Acesso em: 17 jun. 2022.

PULIGUNDLA, P. *et al.* Very high gravity (VHG) ethanolic brewing and fermentation: a research update. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, [s. l.], v. 38, n. 9, p. 1133–1144, 2011.

RAYMUNDO, L. M. **Desenvolvimento de uma planta laboratorial de pirólise rápida em leite fluidizado aplicado à casca de arroz**. 2016. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2016.

RIBEIRO, J. C. G. M. **Fabricação artesanal da cachaça mineira.** Belo Horizonte: Perform, 1997.

RISSO, R. **Etanol de batata-doce: otimização do pré-processamento da matéria-prima e da hidrólise enzimática.** 2014. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2014.

ROCHA, A. **Kombucha Faz Mal: Chá Saudável ou Veneno Caseiro?**. [S. l.], 2018. Disponível em: <https://receitanatureba.com/kombucha-faz-mal-cha-saudavel-ou-veneno-caseiro/>. Acesso em: 7 abr. 2019.

SANCHEZ-MONEDERO, M. A. *et al.* **Role of biochar as an additive in organic waste composting.** [S. l.]: Elsevier Ltd, 2018.

SÁNCHEZ, Ó. J.; CARDONA, C. A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 99, n. 13, p. 5270–5295, 2008.

SANTIAGO, W. D.; CARDOSO, M. das G.; NELSON, D. L. Cachaça stored in casks newly constructed of oak (*Quercus* sp.), amburana (*Amburana cearensis*), jatoba (*Hymenaea carbouril*), balsam (*Myroxylon peruiferum*) and peroba (*Paratecoma peroba*): alcohol content, phenol composition, colour intensity and dry extrac. **Journal of the Institute of Brewing**, [s. l.], v. 123, n. 2, p. 232–241, 2017.

SANTOS, F.; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J. H. de. **Bioenergia & Biorrefinaria: Cana-de-Açúcar & Espécies Florestais**. Viçosa - MG: Os Editores, 2013.

SCHMITZ, W.; SAITO, A.Y.; ESTEVÃO, D. . S.; O., H. O chá verde e suas ações como quimioprotetor. **Semina: Ciências Biológicas e da Saúde**, [s. l.], v. 26, n. 2, p. 119–130, 2005.

SCHMITZ, T. **Síntese hidrotérmica de zeólitas sem direcionadores orgânicos de estrutura a partir de cinza de casca de arroz sem pré-tratamento**. 2019. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2019.

SCHWEINBERGER, C. M. *et al.* Ethanol production from sweet potato: effect of ripening, comparison of two heating methods, and cost analysis. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 94, p. 716–724, 2016.

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, [s. l.], 2016.

SCHWEINBERGER, C. M. *et al.* Study of Three Drying Methods in Production of Nutritious Flours from the Fermentation Slurry of Orange-Fleshed Sweet Potato. **Journal of Food Processing and Preservation**, [s. l.], 2020.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation process principles: chemical and biochemical operations**. 3. eded. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2011.

SEBBEN, J. A. *et al.* **Separation and Drying of Slurry from Sweet Potato Fermentation**. [S. l.], 2017. Disponível em: <https://proceedings.science/sinaferm/sinaferm-2017/papers/separation-and-drying-of-slurry-from-sweet-potato-fermentation>. Acesso em: 15 maio 2019.

SETTE, P. *et al.* Integral valorization of fruit waste from wine and cider industries. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 242, 2020.

SHARIFZADEH, M. *et al.* The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions. **Progress in Energy and Combustion Science**, [s. l.], v. 71, p. 1–80, 2019.

SHEKHAR, S. *et al.* Comparative analysis of phytochemicals and nutrient availability in two contrasting cultivars of sweet potato (*Ipomoea batatas* L.). **Food Chemistry**, [s. l.], v. 173, p. 957–965, 2015.

SHERWOOD, J. The significance of biomass in a circular economy. **Bioresource Technology**, [s. l.], p. 122755, 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122755>.

SHISHOV, A. *et al.* An automated homogeneous liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent for the HPLC-UV determination of caffeine in beverages. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 144, n. October 2018, p. 469–473, 2019.

SILVA, A. D. A. da. **Armazenamento, embalagem e comercialização**. [S. l.], 2013. Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/territorio_mata_sul_pernambucana/arvore/CONT000gxhjyhfr02wx7ha0b6gs0xf8zn0cb.html. Acesso em: 25 jan. 2020.

SILVA, J. B. C. da; LOPES, C. A.; MAGALHÃES, J. S. Cultura da batata-doce. *In*: CEREDA, M. P. (COORD.). AGRICULTURA: TUBEROSAS AMILÁCEAS LATINO AMERICANAS. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. p. 448–504.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; ROSA, M. L.-R. Analysis of Total Phenols and Other Oxidation Substrates and Antioxidants by Means of Folin-Ciocalteu Reagent. [s. l.], v. 299, n. 1974, p. 152–178, 1999.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A.; JR, J. COLORIMETRY OF TOTAL PHENOLICS WITH A C I D REAGENTS. [s. l.], 1985.

SISTEMA IBGE DE RECUPERAÇÃO AUTOMÁTICA (SIDRA). **Produção Agrícola Municipal**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1612>. Acesso em: 12 fev. 2022.

SKOOG, D. A. .; HOLLER, F. J. .; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. [S. l.: s. n.], 2009.

SUN, H. *et al.* Sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) leaves as nutritional and functional foods. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 156, p. 380–389, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.01.079>.

TENENBAUM, D. J. Biochar: Carbon mitigation from the ground up. **Environmental Health Perspectives**, [s. l.], v. 117, n. 2, 2009.

TROITINO, C. **Kombucha 101: Demystifying The Past, Present And Future Of The Fermented Tea Drink**. [S. l.], 2017. Disponível em: <https://www.forbes.com/sites/christinatroitino/2017/02/01/kombucha-101-demystifying-the-past-present-and-future-of-the-fermented-tea-drink/#a6967d44ae24>. Acesso em: 7 abr. 2019.

TURA, D.; ROBARDS, K. Sample handling strategies for the determination of biophenols in food and plants. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 975, n. 1, p. 71–93, 2002.

UOL. **Coca-Cola lança bebida alcoólica no Brasil: a Schweppes Premium Drinks**. [S. l.], 2019. Disponível em: <https://economia.uol.com.br/noticias/redacao/2019/12/23/coca-cola-lanca-bebida-alcoolica-no-brasil-a-schweppes-premium-drinks.htm>. Acesso em: 30 jan. 2020.

VILARÓ, F. *et al.* Nuevas variedades de boniato para usos diversos. **Revista INIA**, [s. l.], v. 20, p. 44–47, 2009. Disponível em: http://www.inia.org.uy/online/files/contenidos/link_08102009025848.pdf.

VILLARREAL-SOTO, S. A. *et al.* Understanding Kombucha Tea Fermentation: A Review. **Journal of Food Science**, [s. l.], v. 83, n. 3, p. 580–588, 2018.

WANG, S.; NIE, S.; ZHU, F. Chemical constituents and health effects of sweet potato. **Food Research International**, [s. l.], v. 89, n. 1, p. 90–116, 2016.

WEBER, C. T. *et al.* A circular economy model for ethanol and alcohol-based hand sanitizer from sweet potato waste in the context of COVID-19. **Brazilian Journal of Operations & Production Management**, [s. l.], v. 17, n. 3, p. 1–12, 2020.

WEBER, C. T. *et al.* Economic evaluation of sweet potato distilled beverage produced by alternative route. **International Journal of Development and Sustainability**, [s. l.], v. 7, n. 10, p. 2514–2527, 2018. Disponível em: <https://isdsnet.com/ijds-v7n10-16.pdf>.

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

WEBER, K.; QUICKER, P. Properties of biochar. **Fuel**, [s. l.], v. 217, p. 240–261, 2018.

WEETMAN, C. **Economia Circular: conceitos e estratégias para fazer negócios de forma mais inteligente, sustentável e lucrativa**. 1. ed.ed. São Paulo: Autêntica Business, 2019.

YAMADA, Y. *et al.* Description of Komagataeibacter gen. nov., with proposals of new combinations (Acetobacteraceae). **Journal of General and Applied Microbiology**, [s. l.], v. 58, n. 5, p. 397–404, 2012.

YOSHIMOTO, M. *et al.* Antimutagenicity of mono-, di-, and tricaffeoylquinic acid derivatives isolated from sweetpotato (*Ipomoea batatas* L.) leaf. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, [s. l.], v. 66, p. 2336–2341, 2002.

ZHANG, S. *et al.* Combination of Light Bio-oil Washing and Torrefaction Pretreatment of Rice Husk: Its Effects on Physicochemical Characteristics and Fast Pyrolysis Behavior. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 30, n. 4, p. 3030–3037, 2016.

ZHANG, Z. *et al.* **Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2019.

ZHU, F.; WANG, S. Physicochemical properties, molecular structure, and uses of sweetpotato starch. **Trends in Food Science & Technology**, [s. l.], v. 36, n. 2, p. 68–78, 2014.

Capítulo 3 – Food waste biorefinery advocating Circular Economy: Bioethanol and distilled beverage from sweet potato

ABSTRACT¹

The exponential growth rate of the global population has been causing a threat to finite resources and also increasing the amount of waste generated. The global quantitative food waste for tubers is 45% per year, which in Brazil would amount to 350,000 tons of sweet potato wasted annually. Food waste causes 10% of the emissions of greenhouse gases. In this work, food waste biorefineries are the proposed solution. Integrated processing via a combination of different technologies to produce both ethanol and distilled beverage was evaluated to valorize sweet potato waste profitably within the circular economy concept. No works concerning the integrated production of both products simulating different real market scenarios were found. Five different scenarios varying the production percentage of each product were evaluated. The higher the production of the distilled beverage, the more profitable the scenarios are. Economic results began to be positive when the production for sale of each product reaches 40%, plus 20% of ethanol for domestic consumption. The scenario with 80% of beverage production presented NPV of US\$ 1,078,500.18, IRR of 51%, and discounted payback of 1.06 years. The sweet potato waste biorefinery is a sustainable model and contributes to the development of the agriculture and food sector by providing new businesses and consequent job creation. It also leads to the reduction of greenhouse emissions by producing renewable resources and marketable products, thus reaching the goals of the circular economy.

¹ Capítulo referência para artigo publicado no periódico *Journal of Cleaner Production*
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121788>

Keywords: sweet potato waste; biorefinery; bioethanol; distilled beverage; circular economy.

3.1 Introduction

An exponential growth rate of the global population has been a major challenge causing a significant threat to finite resources. At present, more than 90% of our energy needs and the majority of material demand are held by fossil-based reserves that eventually emit greenhouse gases (A circular bioeconomy with bio-based products from CO₂ sequestration MOHAN *et al.*, 2016). With the present consumption rate of fossil fuels, the available reserves may run out soon. Therefore, the requirement of alternative resources to meet our energy and material needs that are renewable and sustainable is essential (HEMALATHA; SARKAR; MOHAN, 2019). The growth of the global population also has, as a consequence, the high amount of waste generated. It is estimated that about 1.3 billion tons of foods are lost or wasted globally, representing approximately one-third of the edible parts of food produced for human consumption (FAO, 2019). Food waste caused 10% of the emissions of greenhouse gases in the period 2010-2016 (IPCC, 2019). Brazil is one of the largest producers of agricultural and animal commodities, which produces large amounts of residues and wastes (FORSTER-CARNEIRO *et al.*, 2013). Waste is a crucial feedstock and renewable resource with a well-defined role to play in the framework of circular bioeconomy (MOHAN *et al.*, 2019). In this context, emerge the concept of food waste biorefineries, which can be employed for the production of biofuels, targeting economic viability and sustainability within the circular economy concept (DE JONG *et al.*, 2012; Waste biorefinery models towards sustainable circular bioeconomy: Critical review and future perspectives MOHAN *et al.*, 2016).

In the last few decades, there has been a trend in the production of biofuels as a need for decarbonizing our economy to mitigate climate change and to restrain the depletion of fossil resources (PAPADASKALOPOULOU *et al.*, 2019). Bioethanol is one of the most common commercial biofuels (ZHANG *et al.*, 2020). Sweet potato (*Ipomoea batatas*) has been considered a promising raw material for ethanol production, as it has a higher starch yield per unit land cultivated than grains (LAREO; FERRARI, 2019). The Brazilian production of sweet potatoes is the 16th in the world ranking, with a production of 776,285 tons in 2017, obtained in an area of 54,123 ha and an average yield of 14,515 t.ha⁻¹ (FAO, 2017; IBGE, 2014). The global quantitative food losses and waste for roots and tubers is 45% per year (FAO, 2019), which in Brazil would amount to approximately 350,000 tons of sweet potato wasted annually. The enormous amount of this bio-waste may also contribute towards the realization of the circular economy concept.

Previous studies in our group (GIMSCOP) have improved the process of using sweet potato on ethanol production (Masiero *et al.*, 2014; Risso, 2014; Schweinberger *et al.*, 2019a; Schweinberger *et al.*, 2016). Schweinberger *et al.* (2016) showed that for ethanol production, it is better to let sweet potatoes ripen for a specified time than to process them soon after harvest, with a maximum value of ethanol production and conversion efficiency achieved at 25 days after harvest (SCHWEINBERGER *et al.*, 2016). Thus, rotting sweet potatoes, a market residue, can be used for ethanol production. Also, there are still the sweet potato harvest residues, which are crops with imperfections considered

unsuitable for sale. For this waste, Weber (2017) proposed to use the same ethanol production process with some modifications for the production of alcoholic beverages (WEBER, 2017).

Conceptually, waste biorefineries produce green energy and make use of zero-waste production technologies, which motivate industries to fabricate environment-friendly products with low carbon and water footprints. Therefore, waste biorefinery should be capable of generating great marketable products and power sustainably and achieve the goals of circular economies (DAEL *et al.*, 2014). Producing both ethanol and distilled beverage, whose production uses the same factory and can be modified according to market needs, it is possible to achieve this circular economy goal. No works concerning the integrated production of both products simulating different real market scenarios were found. Also, residues generated during the manufacturing process can be turned into biochar by pyrolysis, a technique also studied in our research group (RAYMUNDO *et al.*, 2019). In this way, production residues transformed into biochar return to the soil in a more stable form (higher recalcitrance), thus remaining in soils for thousands of years (OLIVEIRA *et al.*, 2017; SETTE *et al.*, 2020; WEBER; QUICKER, 2018). The CO₂ captured by the plants is not released into the atmosphere as in burning or decomposition (as CH₄) but is stored in the form of carbon in the biochar. It contributes to mitigating climate change through carbon sequestration, thus closing the biorefinery circular economy cycle (Figure 1). The characterization of the biochar produced from sweet potato waste will be presented in our future works.



Figure 1: Sweet potato waste biorefinery: circular economy concept.

In this context, the primary purpose of this study is to evaluate the technical and economic viability of a sweet potato waste biorefinery for the production of bioethanol

and distilled beverage based on our group experimental results (Schweinberger et al., 2016; Schweinberger et al., 2019; Weber, 2017; Weber et al., 2020), contributing in the reduction of greenhouse emissions by producing renewable and green resources and also leading to the development of new models and opportunities across the agriculture and food sector within the circular economy concept.

3.2 Materials and Methods

3.2.1 Sweet potato

Sweet potatoes with cream peel and cream pulp (BRS Cuia cultivar) were harvested in General Câmara, RS, Brazil, and the ones considered unsuitable for human consumption (harvest residue) were donated by local farmers to the distilled beverage production (WEBER *et al.*, 2020). For ethanol production, rotting sweet potatoes with cream peel and cream pulp (market residue) were collected in the local market (Schweinberger et al., 2019a).

The moisture and total reducing sugars content were determined for the sweet potato samples before their use. The moisture analysis was performed by oven drying at 105°C to constant weight (ZENEBO; PASCUET; TIGLEA, 2008-). The quantification of total reducing sugars was done through acid hydrolysis of the sweet potato, followed by HPLC analysis. Briefly, 2 g of fresh sweet potato was crushed and homogenized in a 2 mm sieve. 25 mL of distilled water and 1 mL of hydrochloric acid were added. The solution was autoclaved at 1 bar and 121°C for 2 h. The mixture was neutralized with 10% (v/v) sodium hydroxide solution to pH 3.5-4.0, diluted, and filtered (SCHWEINBERGER, 2016).

3.2.2 Ethanol and distilled beverage production process

The ethanol and distilled beverage production processes are shown in Figure 2. The main differences between both processes are indicated in Figure 2 in different colors. Briefly, sweet potato waste was washed, diced, and steamed until it reached 76°C. Then it was cooled and crushed in a processor. To the milled sweet potato were added the antibiotic agent, the enzymes, and the yeast. pH was adjusted to pH 4 by buffer solution addition. The mash was fermented in the shaker and after subjected to the distillation process. For the beverage, three distillate fractions were separated according to their alcohol content: head (up to 50% v.v⁻¹), heart (50-38% v.v⁻¹) and tail (38-10% v.v⁻¹). The heart fraction, which represents 80% of the total volume of the distillate (OLIVEIRA *et al.*, 2005), is diluted to 25% v.v⁻¹ alcohol content, bottled and taken to the expedition for future sale.

The yeast used was *Saccharomyces cerevisiae* Angel Thermal Resistance Alcohol Yeast, provided by LNF Latin America. The hydrolysis enzyme used was Stargen 002, a commercial mixture of the Genencor brand manufactured by DuPont, containing *Aspergillus kawachi* alpha-amylase expressed in *Trichoderma reesei* and *T. reesei* glucoamylase. For ethanol production, the Pectinex Ultra AFP pectinase enzyme, supplied by LNF Latin America, was used to reduce the viscosity of the medium. This viscosity reduction enzyme was not added in the distilled beverage production process because

the presence of pectinases may increase the amount of methanol (BLINDER, F., VOGES, E., LAUGE, 1988), an undesirable compound in distilled beverages that can cause headache, dizziness, nausea, and vomiting (BADOLATO, E. S. G., DURAN, 2000). The antibiotic agent in each process was different. For ethanol, tetracycline hydrochloride (3.4 g/L) was added. By Brazilian legislation, this compound cannot be added to food products. Therefore, potassium metabisulfite (0.15g/L), a natural antimicrobial agent permitted in foods (FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 2019), was added instead.

The simultaneous hydrolysis and fermentation (SHF) were performed at different temperatures and duration. This was set because some alcoholic beverages yeast, e.g. Lalvin EC1118, cannot be used at temperatures above 30°C. This temperature reduction caused an increase in the process duration of 5 hours, totaling 24 h.

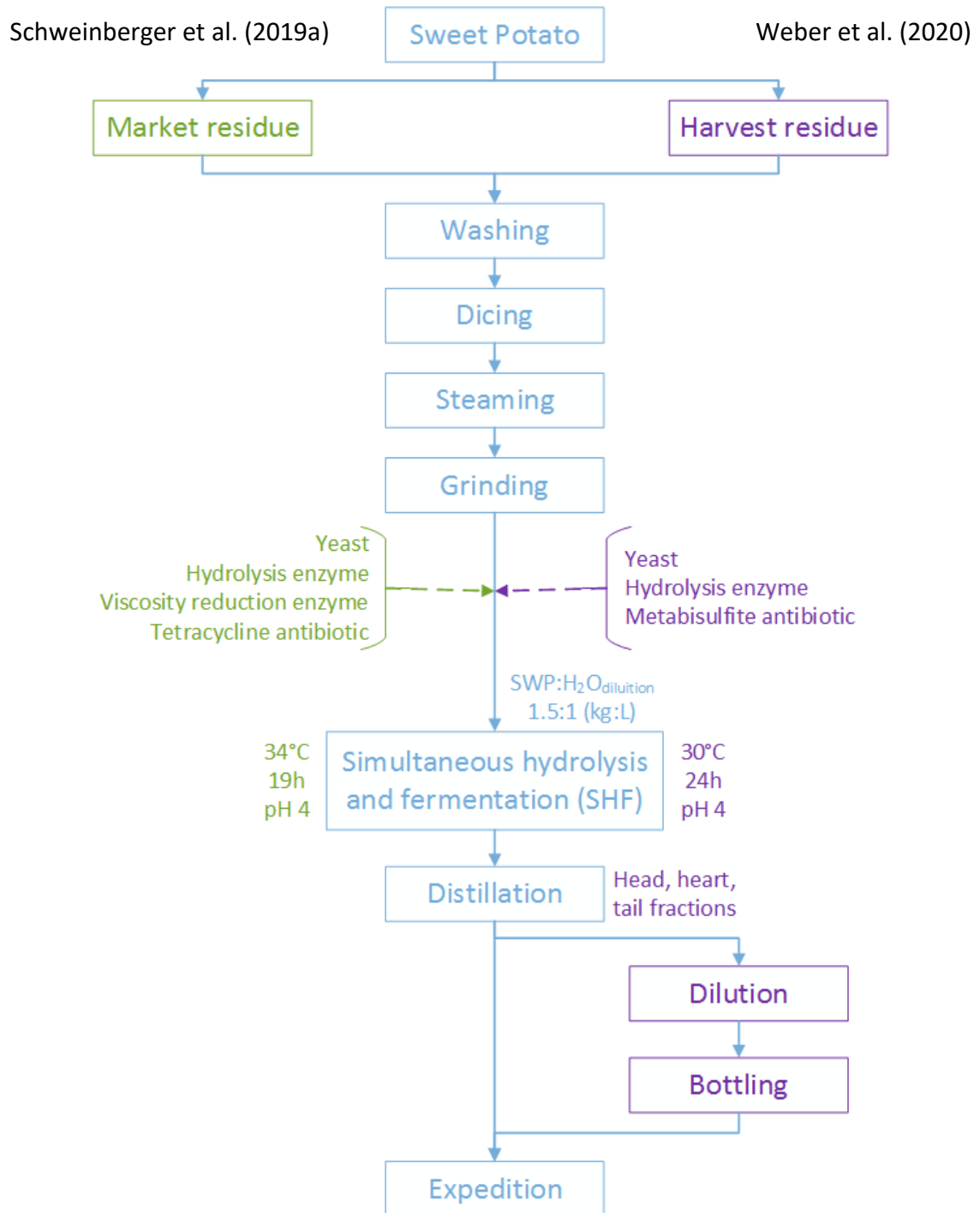


Figure 2: Bioethanol and distilled beverage production process.

The theoretical potential for ethanol production was calculated using Equation (1):

$$x_{et,theor}(\%, v. v^{-1}) = \frac{92.(TRS_{swp}.x_{c_swp})}{142.02+1.4202.(x_{m_swp}.x_{c_swp})+0.778.(TRS_{swp}.x_{swp})} \quad (1)$$

This is an equation proposed by GIMSCOP in a previous study (Schweinberger et al., 2019b), where ethanol concentration ($x_{et,theor}$) is calculated as a function of sweet potato moisture (x_{m_swp} , in kg/kg) and amount of potato added (x_{swp}). The x_{c_swp} value is the proportion of sweet potato (kg) to the added volume of dilution water, so it

means x_{swp} (kg)/1 L of dilution water. TRS_{swp} is the total reducing sugars of sweet potato. Equation (1) considers ideal conditions, where it is assumed that starch is completely hydrolyzed, and all sugars are converted into ethanol. Since $x_{et,exp}$ is the experimental ethanol content formed in the fermentation, the experimental yield of the fermentation (Y_{exp}) is calculated by Equation (2):

$$Y_{exp}(\%) = \frac{x_{et,exp}}{x_{et,theor}} \times 100 \quad (2)$$

3.2.3 Economic evaluation

3.2.3.1 Costs

The development of small scale production plants has high relevance in remote regions of several countries, including Brazil, adding value to regional raw materials and making processes more economically-viable, contributing to local sustainable development (VIRGÍNIO E SILVA *et al.*, 2018). The project conceived by GIMSCOP has the goal of in the future migrating to larger-scale tests. To estimate the cost involved in a 1000 L/day distilled production plant, the results obtained in our laboratory experiments have been scaled up by simulation studies. The considered costs and amount of inputs are shown in Table 1 (WEBER *et al.*, 2018), which were defined based on consultation with suppliers. The values were calculated in Brazilian real (BRL or R\$), the Brazilian currency, and converted to United States Dollar (USD or US\$ or \$). The conversion rate adopted was 4.05 R\$/US\$ (BANCO CENTRAL DO BRASIL, 2019).

Table 1: Considered costs and amount of inputs for a 1000 L/day distilled production plant.

Input	Cost		Ethanol	Distilled beverage
	R\$	US\$		
Sweet potato	0.06216 R\$/kg	0.01535 US\$/kg	5,701.60 kg	7,623.11 kg
Workers	66.75 R\$/(worker.day)	16.48 US\$/(worker.day)	3 workers	5 workers
Electric energy	0.5476 R\$/kWh	0.1352 US\$/kWh	128.3 kWh	131.98 kWh
Water	7.25 R\$/m ³	1.79 US\$/m ³	29.58 m ³	30.82 m ³
Hydrolysis enzyme	31.70 R\$/L	7.83 US\$/L	0.001 L/kg SWP	0.001 L/kg SWP
Viscosity reduction enzyme	158.30 R\$/L	39.09 US\$/L	0.0001 L/kg SWP	-
Yeast	64.50 R\$/kg	15.93 US\$/kg	0.0033 kg/kg SWP	0.0033 kg/kg SWP
Antibiotic tetracycline	349.00 R\$/kg	86.17 US\$/kg	0.0002833 kg/kg SWP	-

Antibiotic metabisulfite	127.80R\$/kg	31.56 US\$/kg	-	0.0000125 kg/kg SWP
Firewood	42.29 R\$/m ³	10.44 US\$/m ³	2.2 m ³	2.2 m ³
Glass bottle (750 mL)	4.13 R\$/L beverage	1.02 US\$/L beverage	-	1,216 L beverage

Costs for the residual sweet potatoes were calculated based on the costs of the agricultural production and biorefinery logistics. The difference in the total quantity of sweet potato needed to produce 1000 L distilled daily in both processes is related to the experimental yields of fermentation and distillation, which will be presented in the next section. A sweet potato with 30% of total sugar content was assumed as a reference. Also based in the fermentation and distillation yields and in the fermentation reaction stoichiometry, where theoretically 180 g of glucose produces 92 g of ethanol, a 1000 L/day distilled production plant can produce 800 L of heart distilled fraction, which after dilution reaches a value of 1216 L of distilled beverage per day. As each distilled beverage bottle has a volume of 0.75 L, for the production of 1216 L of distilled beverage, 1621 bottles are needed daily.

Electric energy costs are related to the daily energy consumption of each equipment used in the production process. Thermal energy from eucalyptus firewood was considered for the distillation and sweet potato heating process. The difference in the energy value of the two processes is related to the energy spent on equipment related to dilution, bottling, and labeling of distilled beverages, processes that are not necessary for ethanol production. For the beverage, the heat required for distillation is lower since the distillation is up to 37% (v.v⁻¹) of alcohol content and not up to 96% (v.v⁻¹) like ethanol. However, all energy expenditure is being considered, e.g. with the beverage bottling and labeling, which ends up making the values for ethanol and beverage similar. Water costs are due to the washing of sweet potatoes, mash preparation, steam generation, and distilled beverage dilution. The variation in the water consumption value in both processes is due to the distillate dilution, being higher to the alcoholic beverage being because it is distilled up to 38% (v.v⁻¹) ethanol content and then diluted to 25% (v.v⁻¹) ethanol content. This alcoholic content was defined based on the alcohol content of shochu, a traditional Japanese distilled beverage (PELLEGRINI, 2014) on which the sweet potato distilled beverage was based. Enzymes are used in the process of hydrolysis and viscosity reduction of the medium; yeasts perform the fermentation process by turning sugars into alcohol, and antimicrobial agents are used to preventing contamination. The costs are in line with the values of the inputs provided by suppliers.

For the cost of workers, the national minimum salary of Brazil in 2019 was considered, i.e., the monthly amount of R\$ 998, with 33.77% additional due to labor benefits, assuming 20 workdays per month. The distilled beverage process requires more workers than the ethanol production process because the separation of fractions in the distillation process requires a responsible worker and also because of the bottling and labeling processes, which require one more worker. The total tributary taxes for the distilled beverage was 21.65% added to a fixed value tribute of R\$ 2.90 per bottle (MACCARI,

2013). To ethanol, the total tributary taxes in Rio Grande do Sul was R\$ 1.444/L (FECOMBUSTÍVEIS, 2019). Income tax of 15% and the social contribution of 1.08% of the billing were set.

3.2.3.2 Considerations

The estimated initial investment is R\$ 590,600.00. Besides, an additional expense of R\$ 200,000.00 is planned with marketing and advertising of the distilled beverage. Therefore, the total initial investment is R\$ 790,600.00. Cash flow was determined over 10 years, with the construction of the distillery being considered in the year prior to the first. It was considered 8 hours of daily operation, totaling 40 hours per week. It was considered that 100% of the initial investment would be financed and a working capital amount of R\$ 160,000.00. The interest rate adopted is 8% per annum with a grace period in the first year and payment term of 5 years. Depreciation costs were determined based on the straight-line method, following the Federal Revenue Regulation SRF 162 (RF, 1998). The maximum allowed depreciation rates were used: 20% per year for vehicles in general; 10% per year for machinery and equipment; and 4% per year for buildings. Also, an annual cost of maintenance of the production unit was considered. This cost was defined as a percentage of the investment value in equipment and facilities. An increasing percentage was adopted for the 10 years of operation evaluated, starting at 1% in the first year and increasing 1% each year.

The revenue is the result of the sale of ethanol and distilled beverage. It was estimated that 20% of ethanol production will be used for domestic consumption. As both products use the same factory and can be modified according to market needs, five different production scenarios were evaluated:

Scenario 1: 20% ethanol for domestic consumption; 80% ethanol production for sale;

Scenario 2: 20% ethanol for domestic consumption; 60% ethanol production for sale; 20% distilled beverage production for sale;

Scenario 3: 20% ethanol for domestic consumption; 40% ethanol production for sale; 40% distilled beverage production for sale;

Scenario 4: 20% ethanol for domestic consumption; 20% ethanol production for sale; 60% distilled beverage production for sale;

Scenario 5: 20% ethanol for domestic consumption; 80% distilled beverage production for sale.

3.2.3.3 Investment analysis

For investment analysis, discounted payback, net present value (NPV) and internal rate of return (IRR) were calculated. In the deterministic case, an NPV equation is defined by $NPV = \sum_{n=0}^N \frac{F_n}{(1+r)^n}$, where $F_n = b_n - c_n$ with b_n representing cash inflows and c_n representing cash outflows at period n . If $NPV > 0$, then the project is accepted, if $NPV < 0$,

then the project is rejected. Finally, if NPV=0, then the decision-maker stays indifferent. The calculation of IRR means the calculation of r^* in $\sum_{n=0}^N \frac{F_n}{(1+r)^n} = 0$. If $r^* > \text{MARR}$, where MARR is Minimum Attractive Rate of Return, then the project is accepted, if $r^* < \text{MARR}$, then the project is rejected. Finally, if $r^* = \text{MARR}$, then the decision-maker stays indifferent (BAS, 2013).

3.3 Results and Discussion

3.3.1 Ethanol and distilled beverage from sweet potato

Sweet potatoes from different crops show differences in composition. Kolbe et al. state that the size of sweet potatoes affects their content of organic and inorganic components, including water, starch, sugars, and organic acids (KOLBE, H., BECKMANN, 1997). For the sweet potato with cream peel and cream pulp, the total sugar content evaluated by acid hydrolysis was $26.93 \pm 0.86\%$, and the moisture content was $68.16 \pm 0.38\%$. The theoretical ethanol content that should be formed (11.66%) was calculated using Equation (1), and then the experimental yield of the fermentation was calculated by Equation (2). The results are shown in Table 2 (Schweinberger et al., 2019a; Weber et al., 2020).

Table 2: Theoretical and experimental yield of alcoholic fermentation.

	Ethanol	Distilled beverage
$X_{\text{et,exp}} (\% \text{ v.v}^{-1})$	10.95	8.59
$X_{\text{et,teórico}} (\% \text{ v.v}^{-1})$	11.66	11.66
$Y_{\text{exp}} (\%)$	93.91	73.65

The experimental alcoholic fermentation yield was 93.91% for ethanol and 73.65% for the distilled beverages. Even being lower than the fermentation yield for ethanol production, the distilled beverage process has also achieved a high yield of alcoholic fermentation. Similar results were achieved by Swain et al (2013), that reported a fermentation yield of 72% using sweet potato flour as biomass (SWAIN; MISHRA; THATOI, 2013). Leonel et al. (1999) and Schweinberger et al. (2016) concluded that the use of pectinase as a complementary enzyme to the amylases in the hydrolysis-saccharification process provides better yields to the process (LEONEL, M., CEREDA, 1999; SCHWEINBERGER, 2016). These results indicate that the high viscosity of the medium and the incomplete disintegration of the sweet potato pieces, caused by the absence of pectinase in the beverage production process, impair the progress of the fermentation process, causing a decrease in the yield of the alcoholic fermentation. Therefore, the absence of pectinase in the distilled beverage process is the cause of the lower alcoholic fermentation yield.

3.3.2 Economic analysis

For the economic simulation process, based on the experimental results, yields of 95% and 75% were assumed for the ethanol and distilled beverage fermentation process, respectively. For the distillation process, a yield of 95% was assumed to ethanol

production. Due to the distilled fractions separation of the distilled beverage, a yield a little lower, 90%, was considered for distillation. Also, a sweet potato with 30% of the total sugar content was assumed as a reference.

3.3.3 Costs

The total costs of all inputs in R\$ and US\$ and its percentage contribution to the total costs of producing ethanol and distilled beverage in a 1000 L/day distilled production plant are shown in Table 3.

Table 3: Total daily costs of inputs and its percentage contribution to the total costs for a 1000 L/day distilled production plant.

Input	Ethanol			Distilled beverage		
	R\$	US\$*	%	R\$	US\$*	%
Sweet potato	354.41	87.51	11.89	473.85	117.00	5.85
Workers	200.25	49.44	6.72	333.75	82.41	4.12
Electric energy	70.26	17.35	2.36	72.27	17.84	0.89
Water	214.46	52.95	7.19	223.45	55.17	2.76
Hydrolysis enzyme	180.74	44.63	6.06	241.65	59.67	2.98
Viscosity reduction enzyme	90.26	22.29	3.03	-	-	-
Yeast	1,213.59	299.65	40.71	1,622.58	400.64	20.03
Antibiotic tetracycline	563.73	139.19	18.91	-	-	-
Antibiotic metabisulfite	-	-	-	12.18	3.01	0.15
Firewood	93.04	22.97	3.13	93.04	22.97	1.16
Glass bottle (750 mL)	-	-	-	5,026.13	1,241.02	62.06
Total	R\$ 2,980.72	US\$ 735.98	100%	R\$ 8,098.90	US\$ 1,999.73	100%

*US\$1.00 = R\$4.05 (BANCO CENTRAL DO BRASIL, 2019)

The total daily input costs involved in the distilled beverage production process reached US\$ 1,999.73. This value is higher than the total daily input costs involved in the ethanol production process, which totalized US\$ 735.98, mainly because of the beverage bottling process costs. Another factor in this difference is labor costs since when distillates are manufactured, two extra workers are required, which represents more labor costs. Also, as the fermentation and distillation yields in the distilled beverage

production process are lower than in the ethanol process, more sweet potato is needed to achieve the same production level; more sweet potato processing leads to higher costs with enzymes, yeast, and antibiotic.

Considering the input costs contribution, it is realized that to the alcoholic beverage the highest cost is with bottles, achieving 62.06% of the total costs. This fact indicates the need to search for suppliers with lower prices or to change the type of bottle used to a cheaper model. The second higher cost for the distilled beverage, and the first to ethanol, is with yeast. This cost can be lowered by considering the recycling of yeast cells. Schweinberger considered recycling yeast 11 times, which caused a significant impact on the final cost of the process, reducing the cost by 87% on average (SCHWEINBERGER *et al.*, 2016). Another highlight in ethanol costs is antibiotics, with 18.91% of the total costs. Potassium metabisulfite is a cheaper antimicrobial agent than tetracycline hydrochloride. Even not having the same efficiency, the metabisulfite proved to be efficient in avoiding contamination in the distillation beverage process. Therefore, to reduce ethanol costs, metabisulfite may be used in place of tetracycline.

3.3.4 Scenario analysis

The techno-economic analysis is especially important to the development of the biorefinery processes of food waste because many biorefinery technologies are more complex than those in traditional processes and require relatively high-capital investments (JIN *et al.*, 2018). Then, in order to make the sweet potato waste biorefinery a more profitable project, an integrated processing via a combination of different technologies to produce multiple products based on the circular economy concept was performed. For the production of ethanol and distilled beverage, the same factory and the same equipment are used, which allows an adjustment of the production volume of each product, according to market needs. Therefore, five economic scenarios were simulated. The production percentage of each product in each scenario can be seen in Figure 3.

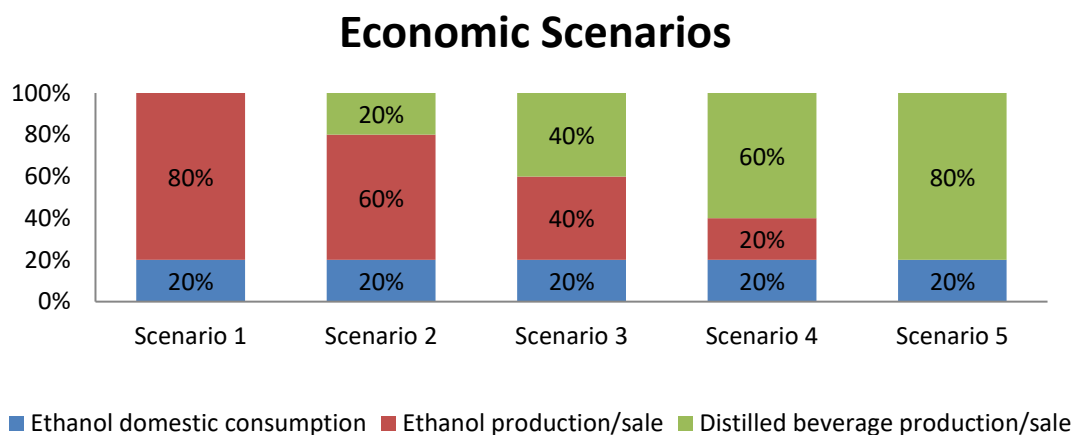


Figure 3: Simulated economic scenarios varying the percentage volume of ethanol and distilled beverage production.

In all cases, the domestic consumption of ethanol was kept at 20%, which is estimated to supply the entire fuel needs of the biorefinery. Scenario 1 is focused on the production and use of biofuels such as bioethanol and a non-existent market for sweet potato distilled beverages. In scenario 2, there is the beginning of the production of distilled beverage with the entry of this product in the market. The output of each product equals 40% in scenario 3. A heated economy for the production of alcoholic beverages with little focus on bioethanol can be seen in scenario 4. In scenario 5, bioethanol is produced only for internal consumption, while the entire production is destined for the spirit.

In order to evaluate the investment analysis for each scenario, the economic indicators NPV, IRR and discounted payback were calculated considering 10 years of operation. The MARR adopted was equal to SELIC rate (5%), the basic interest rate of the Brazilian economy. For the revenue calculation, medium prices of R\$ 4.00 (US\$ 0.99) and R\$ 20.00 (US\$ 4.94) per liter were estimated for ethanol and distilled beverage, respectively. These prices were determined according to the average market prices for fuel ethanol and distilled beverages. It was considered that all production destined for sales was sold. Results are shown in Table 4 and Figure 4.

Table 4: Investment analysis indicators (NPV, IRR and discounted payback) for the five scenarios, evaluated in 10 years of operation.

Scenario	NPV (R\$)	NPV (US\$)*	IRR	Discounted payback (year)
Scenario 1	R\$ -3,441,686.09	US\$ -849,799.03	< 0%	-
Scenario 2	R\$ -1,489,283.13	US\$ -367,724.23	< 0%	-
Scenario 3	R\$ 463,119.83	US\$ 114,350.58	8%	7.11
Scenario 4	R\$ 2,415,522.79	US\$ 596,425.38	32%	2.00
Scenario 5	R\$ 4,367,925.75	US\$ 1,078,500.18	51%	1.06

*US\$1.00 = R\$4.05 (BANCO CENTRAL DO BRASIL, 2019)

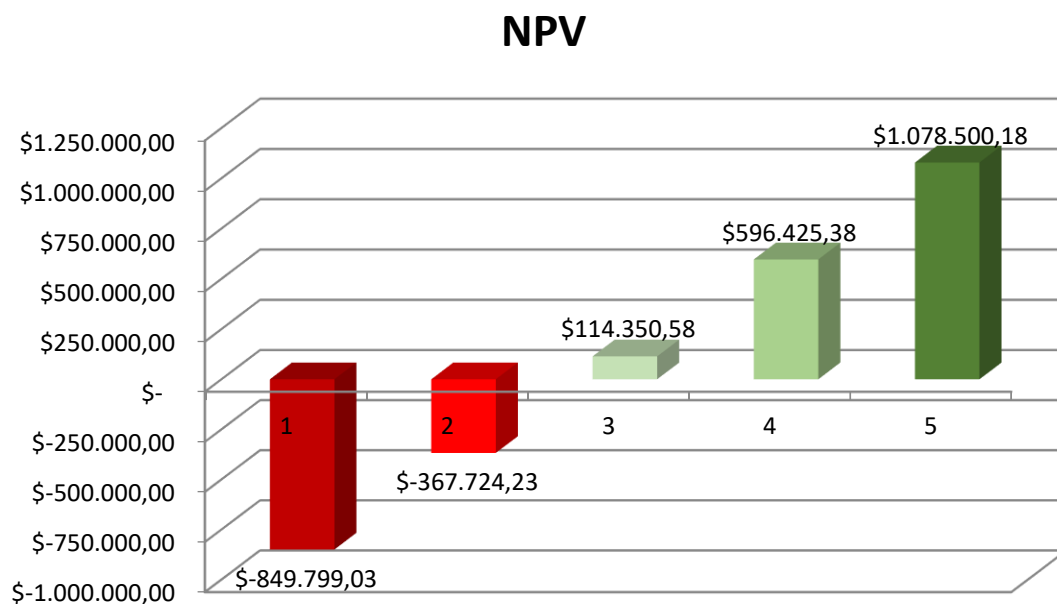


Figure 4: NPV for the five scenarios evaluated in 10 years of operation.

A project should be considered economically viable when $NPV > 0$ and $IRR > MARR$. Therefore, between the five economic scenarios studied, only scenarios 3, 4, and 5 are considered economically feasible. Scenarios 1 and 2 presented negative NPV and IRR values, indicating that these production scenarios would cause economic loss. Chohan et al. (2020) state that although bioethanol is produced using waste material, production costs are still high, making the process economically unfeasible at a large scale (CHOHAN *et al.*, 2020). This fact happened in scenario 1, in which only ethanol was produced, showing that the expenses are higher than the revenues. In scenario 2, where the distilled beverage production is inserted, the results are a little better, but it is still an economically unfeasible scenario. From 40% of distilled beverage production, which occurs in scenario 3, the results begin to be positive, with $NPV > 0$ and $IRR > MARR$. Thus, for the sweet potato waste biorefinery to be an economically viable project, the percentage production of ethanol and distilled beverage intended for sale must be at least equal. The best scenario, that presented the highest values of IRR (51%) and NPV (US\$ 1,078,500.18), was the scenario 5. Therefore, the higher the production of alcoholic beverages, the greater the economic return of the project.

For a better understanding and evaluation of the economic return over the 10 years for each scenario, the cumulative discounted cash flow was calculated and plotted in Figure 5.

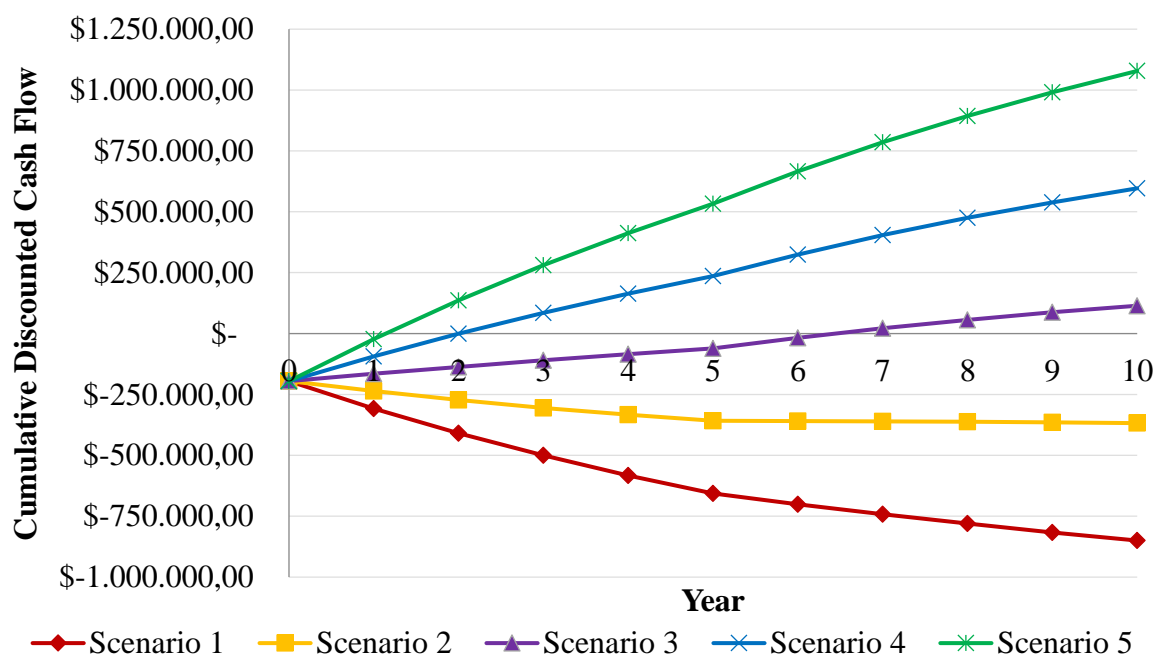


Figure 5: Cumulative discounted cash flow for the five scenarios evaluated in 10 years of operation.

From Figure 5 it can be seen that all scenarios start with a negative cumulative discounted cash flow in the first year. Scenario 5 is the first to achieve a positive value, what happens in 1.06 year. This value is the discounted payback, i.e., the time for the investments made to be fully recovered. Scenarios 3 and 4 reach positive cumulative

discounted cash flow in 2 and 7.11 years, respectively. Thus, the more alcoholic beverages are produced, the shorter the time to the return of investment. Scenario 2 shows a decreasing trend until year 5, from which it remains constant but still negative. Finally, scenario 1 shows a decreasing trend over the 10 years, being the worst economic scenario among those evaluated. Not all biorefineries are economically viable projects. The tomato pomace biorefinery proposed by Scaglia et al. showed positive economic results (SCAGLIA *et al.*, 2020), while the integration of algae-based biorefinery with palm oil mill was not economically feasible (ABDUL HAMID; LIM, 2019). Therefore, the results achieved by the sweet potato biorefinery show potential for a sustainable processing system through the valorization of sweet potato waste to produce higher value-added products and energy, meeting the objectives of the circular economy.

3.4 Conclusions

The proposal to produce bioethanol and distilled beverage using sweet potato waste as raw material was achieved, providing a better destination for the considerable amount of this available food residue. Techno-economic analysis of the sweet potato waste biorefinery was evaluated, showing promising results.

Five different scenarios varying the production percentage of each product were evaluated. The most profitable scenario was that with the highest production of the distilled beverage, while the scenarios with higher ethanol production were economically unfeasible. Economic results began to be positive when the production for sale of each product reaches 40%, plus 20% of ethanol for domestic consumption. The best scenario (80% beverage production) presented NPV of US\$ 1,078,500.18, IRR of 51%, and discounted payback of 1.06 years.

The development of biorefineries plants has high relevance adding value to regional raw materials and making processes more economically-viable, contributing to local sustainable development. Therefore, the main points of a biorefinery concept, which are the sustainable processing system and the production of marketable products and energy, were successfully achieved. The sweet potato waste biorefinery provides energy generation, new businesses, and consequent job creation, savings of landfills costs, and greenhouse gas emissions reduction, also reaching the goals of the circular economy.

Concerning future perspectives, biorefineries make room for new business models, including a decentralized production model of two levels. A decentralized supply chain that integrates biomass depots as an intermediate pre-processing center may be an efficient way to transport commodities over long distances (LEMIRE *et al.*, 2019). Besides, a new way of commercializing sweet potato for food purposes can be done in the format “pay what you sold and what you did not sell returns for ethanol production”. Also, although relevant research using food wastes for the biorefinery process design is increasing recently (CORONA *et al.*, 2018; GHOSH *et al.*, 2019; GONZALEZ-GARCIA; GULLÓN; MOREIRA, 2018; GUO *et al.*, 2019; KRATKY; ZAMAZAL, 2020; ZABANIOTOU *et al.*, 2018; ZABANIOTOU; KAMATEROU, 2019), there are still some issues such as feedstocks selection and supply, transportation, economic, environmental, and social evaluation that need to be considered thoroughly in the future (JIN *et al.*, 2018). The

logistics issue is fundamental for economic success and is being solved in another study in our research group.

3.5 References

ABDUL HAMID, Nur Nabila; LIM, Jeng Shiun. Evaluation of processing route alternatives for accessing the integration of algae-based biorefinery with palm oil mill. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 212, n. 2019, p. 1282–1299, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.104>.

BADOLATO, E. S. G., DURAN, M. C. Risco de intoxicação por metanol pela ingestão de bebidas alcoólicas. **Revista de Psiquiatria Clínica**, [s. l.], v. 27, n. 2, p. 1–4, 2000.

BANCO CENTRAL DO BRASIL. **Exchange rate U.S. Dollar**. [S. l.], 2019. Disponível em: <https://www.bcb.gov.br/en>. Acesso em: 12 set. 2019.

BAS, Esra. A robust approach to the decision rules of NPV and IRR for simple projects. **Applied Mathematics and Computation**, [s. l.], v. 219, n. 11, p. 5901–5908, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.amc.2012.12.031>.

BLINDER, F., VOGES, E., LAUGE, P. The problem of methanol concentration admissible in distilled fruit spirits. **Food Additives and Contaminants**, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 343–351, 1988.

CHOHAN, Naseeha A. *et al.* Valorisation of potato peel wastes for bioethanol production using simultaneous saccharification and fermentation: Process optimization and kinetic assessment. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 146, p. 1031–1040, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.042>.

CORONA, Andrea *et al.* Environmental screening of potential biomass for green biorefinery conversion. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 189, p. 344–357, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.316>.

DAEL, Miet Van *et al.* Development and techno-economic evaluation of a biorefinery based on biomass (waste) streams – case study in the Netherlands. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, [s. l.], v. 8, n. 5, p. 635–644, 2014.

DE JONG, E. *et al.* **Bio-based Chemicals Value Added Products From Biorefineries**. [S. l.: s. n.], 2012.

FAO. **Food and Agriculture Organization of the United Nations - Statistics Division**. [S. l.], 2017. Disponível em: http://fenix.fao.org/faostat/beta/en/?#rankings/countries_by_commodity. Acesso em: 1 maio 2017.

FAO. **Food Loss and Food Waste**. [S. l.], 2019. Disponível em: <http://www.fao.org/food-loss-and-food-waste/en/>. Acesso em: 25 set. 2019.

FECOMBUSTÍVEIS. **Tributação**. [S. l.], 2019. Disponível em:

<http://www.fecombustiveis.org.br/revendedor/tributacao/>. Acesso em: 7 out. 2019.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Food Additive Status List**. [S. l.], 2019. Disponível em: <https://www.fda.gov/food/food-additives-petitions/food-additive-status-list>. Acesso em: 6 out. 2019.

FORSTER-CARNEIRO, T. *et al.* Biorefinery study of availability of agriculture residues and wastes for integrated biorefineries in Brazil. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 77, p. 78–88, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.05.007>.

GHOSH, Supratim *et al.* Towards waste meat biorefinery: Extraction of proteins from waste chicken meat with non-thermal pulsed electric fields and mechanical pressing. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 208, p. 220–231, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.037>.

GONZALEZ-GARCIA, Sara; GULLÓN, Beatriz; MOREIRA, Maria Teresa. Environmental assessment of biorefinery processes for the valorization of lignocellulosic wastes into oligosaccharides. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 172, p. 4066–4073, 2018.

GUO, Hanwen *et al.* Material flow analysis of alternative biorefinery systems for managing Chinese food waste. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 149, n. December 2018, p. 197–209, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.05.010>.

HEMALATHA, Manupati; SARKAR, Omprakash; MOHAN, S. Venkata. Self-sustainable azolla-biorefinery platform for valorization of biobased products with circular-cascading design. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 373, n. December 2018, p. 1042–1053, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.013>.

IBGE. **Produção Agrícola Municipal - Culturas Temporárias e Permanentes**. Rio de Janeiro: [s. n.], 2014.

IPCC. **Climate Change and Land**. [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/srccl/>.

JIN, Qing *et al.* Integrated processing of plant-derived waste to produce value-added products based on the biorefinery concept. **Trends in Food Science and Technology**, [s. l.], v. 74, n. January, p. 119–131, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.02.014>.

KOLBE, H., BECKMANN, S. Development, growth and chemical composition of the potato crop (*Solanum tuberosum* L.). II. Tuber and whole plant. **Potato Research**, [s. l.], v. 40, p. 135–153, 1997.

KRATKY, Lukas; ZAMAZAL, Petr. Economic feasibility and sensitivity analysis of fish waste processing biorefinery. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 243, p. 118677, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118677>.

LAREO, Claudia; FERRARI, Mario D. Sweet Potato as a Bioenergy Crop for Fuel Ethanol Production: Perspectives and Challenges. *In*: RAY, Ramesh C.; RAMACHANDRAN, S. (org.). **Bioethanol Production From Food Crops: Sustainable Sources, Interventions, and Challenges**. [S. l.]: Academic Press, 2019. p. 115–148.

LEMIRE, Pierre Olivier *et al.* GIS method to design and assess the transportation performance of a decentralized biorefinery supply system and comparison with a centralized system: case study in southern Quebec, Canada. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, [s. l.], v. 13, n. 3, p. 552–567, 2019.

LEONEL, M., CEREDA, M. P. Avaliação da celulase e pectinase como enzimas complementares, no processo de hidrólise-sacarificação do farelo de mandioca para produção de etanol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [s. l.], v. 19, n. 1, p. 113–117, 1999.

MACCARI, L. D. B. R. **Tributação da cachaça: como calcular os tributos**. Brasília: [s. n.], 2013.

MASIERO, Sara S. *et al.* Simultaneous cold hydrolysis and fermentation of fresh sweet potato. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 70, p. 174–183, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.08.007>.

MOHAN, S. V. *et al.* A circular bioeconomy with bio-based products from CO₂ sequestration. **Trends in Biotechnology**, [s. l.], v. 34, n. 6, p. 506–519, 2016.

MOHAN, S. V. *et al.* Can circular bioeconomy be fueled by waste biorefineries — A closer look. **Bioresource Technology Reports**, [s. l.], v. 7, n. June, p. 100277, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100277>.

MOHAN, S. V. *et al.* Waste biorefinery models towards sustainable circular bioeconomy: Critical review and future perspectives. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 215, p. 2–12, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.130>.

OLIVEIRA, Consuelo Ribeiro De *et al.* Cachaça de alambique Manual de boas práticas ambientais e de produção. [s. l.], p. 72, 2005.

OLIVEIRA, Fernanda R. *et al.* **Environmental application of biochar: Current status and perspectives**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2017.

PAPADASKALOPOULOU, Christina *et al.* Comparative life cycle assessment of a waste to ethanol biorefinery system versus conventional waste management methods. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 149, n. December 2018, p. 130–139, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.05.006>.

PELLEGRINI, Christopher. **The Shochu Handbook - An Introduction To Japan's Indigenous Distilled Drink**. 1ª ed.ed. [S. l.]: Telemachus Press, LLC, 2014.

RAYMUNDO, Lucas M. *et al.* Deoxygenation of Biomass Pyrolysis Vapors via in Situ and ex

Situ Thermal and Biochar Promoted Upgrading. research-article. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 33, n. 3, p. 2197–2207, 2019.

RF. **Instrução Normativa SRF nº 162, de 31 de dezembro de 1998**. 1998.

RISSO, R. **Etanol de batata-doce: otimização do pré-processamento da matéria-prima e da hidrólise enzimática**. 2014. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2014.

SCAGLIA, Barbara *et al.* Development of a tomato pomace biorefinery based on a CO₂ - supercritical extraction process for the production of a high value lycopene product , bioenergy and digestate. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 243, p. 118650, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118650>.

SCHWEINBERGER, C.M. *et al.* Ethanol production from sweet potato: effect of ripening, comparison of two heating methods, and cost analysis. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 94, p. 716–724, 2016.

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.

SCHWEINBERGER, C.M.; TRIERWEILER, J.O.; TRIERWEILER, L.F. A Simple Equation for Total Reducing Sugars (TRS) Estimation on Sweet Potato and Ethanol Yield Potential. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 33–41, 2019.

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**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 94–102, 2019.

SETTE, Paula *et al.* Integral valorization of fruit waste from wine and cider industries. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 242, 2020.

SWAIN, Manas Ranjan; MISHRA, Jyoti; THATOI, Hrudayanath. Bioethanol Production from Sweet Potato (*Ipomoea batatas* L.) Flour using Co-Culture of *Trichoderma* sp. and *Saccharomyces cerevisiae* in Solid-State Fermentation. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, [s. l.], v. 56, n. 2, p. 171–179, 2013.

VIRGÍNIO E SILVA, Joab Oliveira *et al.* Integrated production of biodiesel and bioethanol from sweet potato. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 124, p. 114–120, 2018.

WEBER, Caroline Trevisan *et al.* Alternative Process for Production of Sweet Potato Distilled Beverage. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, [s. l.], v. 63, 2020.

WEBER, Caroline Trevisan *et al.* Economic evaluation of sweet potato distilled beverage produced by alternative route. **International Journal of Development and Sustainability**, [s. l.], v. 7, n. 10, p. 2514–2527, 2018. Disponível em: <https://idsnet.com/ijds-v7n10-16.pdf>.

WEBER, Caroline Trevisan. **Produção, caracterização e avaliação econômica de destilados de Batata Doce**. 2017. [s. l.], 2017.

WEBER, Kathrin; QUICKER, Peter. Properties of biochar. **Fuel**, [s. l.], v. 217, p. 240–261, 2018.

ZABANIOTOU, A. *et al.* Sustainable bioeconomy transitions: Targeting value capture by integrating pyrolysis in a winery waste biorefinery. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 172, p. 3387–3397, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.077>.

ZABANIOTOU, Anastasia; KAMATEROU, Paraskevi. Food waste valorization advocating Circular Bioeconomy - A critical review of potentialities and perspectives of spent coffee grounds biorefinery. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 211, p. 1553–1566, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.230>.

ZENEBON, Odair; PASCUET, Neus Sadocco; TIGLEA, Paulo. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4ªed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008-. ISSN 1098-6596.

ZHANG, Changwei *et al.* Importance of redefinition of corn stover harvest time to enhancing non-food bio-ethanol production. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 146, p. 1444–1450, 2020.

Capítulo 4 – A circular economy model for ethanol and alcohol-based hand sanitizer from sweet potato waste in the context of COVID-19

ABSTRACT²

The growth of the global population has been causing a threat to our natural resources. The linear model is no longer sustainable, and the circular economy strategy has risen as a solution. Crisis scenarios can accelerate innovations in this model. The worldwide COVID-19 pandemic causes an increase in the demand for alcohol-based hand sanitizer, and different sources of ethanol started to be used in its manufacturing. Sweet potato has been considered a promising raw material for ethanol production. In Brazil, 350,000 tons of sweet potato is wasted annually. An excellent opportunity to add value to this waste raw material and meet the market needs is perceived. The objective of this work is to analyze the techno-economic viability of a biorefinery to produce ethanol and alcohol-based hand sanitizer from sweet potato waste within the concept of a circular economy. A survey of costs for a 1000 L.day⁻¹ distilled production plant was carried out, and five different market scenarios were evaluated, varying the percentage of production of each product. Results show that the higher the production of the hand sanitizer, the more lucrative the scenarios are. The economic breakeven point occurs when the percentage of the alcohol-based hand sanitizer production is equal to 34%. However, the project becomes economically attractive from the production rate of 39%. The scenario for 80% of alcohol-based hand sanitizer production resulted in NPV of US\$ 913,140.92, IRR of 64%, with a discounted payback of 0.72 year. The production of hand sanitizer from sweet potato waste is an opportunity to meet the market needs in scenarios such as the COVID-19 pandemic. Besides, the proposed biorefinery promotes the development of the circular economy through waste minimization.

² Capítulo referência para artigo publicado no periódico *Brazilian Journal of Operations & Production Management* <https://doi.org/10.14488/BJOPM.2020.028>

Keywords: sweet potato waste; biorefinery; bioethanol; distilled beverage; circular economy.

4.1 Introduction

In the linear model of production, raw materials are extracted, processed, consumed, and discarded (HARTLEY; VAN SANTEN; KIRCHHERR, 2020). The planet's natural resources (water, energy, raw material) are sparse. Environmental deterioration is an intrinsic problem linked with the linear economy (KAPOOR et al., 2020). With a world's population expected to reach 9.7 billion in 2050, the current industrial linear model is no longer acceptable (ELLEN MACARTHUR FOUNDATION, 2013). Since the circular economy can reduce material and human footprint by inserting systemic solutions, this model has risen as a cleaner alternative to linear systems (FUX, 2019). A circular economy focuses on the optimal use of resources, e.g., via waste minimization, contributing to environmental protection and providing socio-economic benefits (MORSELETTO, 2020).

Waste amounts are growing with the increase in population (DE SADELEER; BRATTEBØ; CALLEWAERT, 2020). Food is lost or wasted at distinct steps of the supply chain (PATRA et al., 2020). Nearly 1.3 billion tons of foods are wasted globally (FAO, 2019), causing 10% of greenhouse gas emissions (IPCC, 2019). Brazil is one of the major producers of commodities, producing huge quantities of waste (FORSTER-CARNEIRO et al., 2013). Reducing residual food is an essential way to lower the costs of production and contribute to environmental sustainability (PATRA et al., 2020). Waste is a renewable resource and a crucial feedstock in the context of the bio-based circular economy (MOHAN et al., 2019). Based on this, appear the biorefinery, which is a sustainable system that generates different products from biomass feedstocks through conversion technologies. With the significance of addressing environmental, social, and economic aspects of the industry, biorefinery plays a crucial role for the achievement of a circular economy (Figure 1) (UBANDO; FELIX; CHEN, 2020).

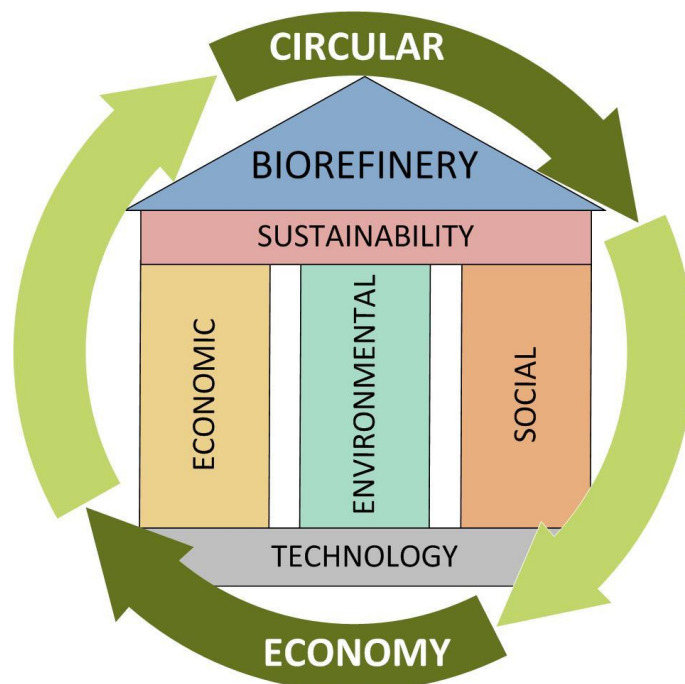


Figure 1: Strategic pillars of biorefinery for the realization of a circular economy.

Although the circular economy remains far from being a global reality, crisis scenarios can accelerate innovations in the sector. The worldwide pandemic that started in 2020 due to the spread of a coronavirus can be one of those driving forces (CORRÊA; CORRÊA, 2020). With the advance of COVID-19, the consumption and demand of prevention products such as hand sanitizers has increased, which had led to a crisis in these products at all levels (JAIROUN; AL-HEMYARI; SHAHWAN, 2020), triggering a race to produce alcohol antiseptic gel. Initiatives aimed at proposing alternative methods of manufacturing alcohol-based hand sanitizer, including the use of different sources of ethanol (MELO, 2020). Agricultural and food residues are appealing raw materials for the conversion into valuable bioproducts, such as biofuels (NG et al., 2020). Sweet potato (*Ipomoea batatas*) appears as a prosperous substrate for bioethanol manufacturing, as it presents a high yield in starch per cultivated area (LAREO; FERRARI, 2019). Brazil is the 16th largest producer of sweet potato in the world (FAO, 2017; IBGE, 2014). For tubers, the global quantitative food wastage is 45%/year (FAO, 2019), totaling an annual waste of circa 350,000 tons of sweet potato in Brazil. Prior studies in our research group (GIMSCOP) have developed and enhanced the process of ethanol production from sweet potato waste (Masiero et al., 2014; Risso, 2014; Schweinberger et al., 2019a; Schweinberger et al., 2016). The production of bioethanol from biowaste contributes to reducing greenhouse emissions. Also, it leads to the evolution of new business opportunities across the food and agriculture sectors (WEBER; TRIERWEILER; TRIERWEILER, 2020).

The necessity of increasing the circularity of the industrial sector to convey finite resources availability and climate issues has stimulated the progress of food waste biorefineries. However, for the success of green industrial processes centered on the food waste valorization, critical aspects such as the analysis of their techno-economic potential

need to be considered (CALDEIRA et al., 2020). Also, changing from a linear to a circular economy in the agri-food sector demand new business models (DONNER; GOHIER; DE VRIES, 2020). In this circumstance, given the grand productivity of sweet potato in Brazil and the market demand for alcohol-based hand sanitizer, there is an excellent opportunity to valorize this waste raw material and meet the market needs. Therefore, the goal of this work is to evaluate the techno-economic viability of a biorefinery from sweet potato waste to produce ethanol and alcohol-based hand sanitizer within the concept of a circular economy in the context of COVID-19.

4.2 Materials and Methods

The sweet potato used for ethanol production is the cultivar with light yellow peel and pulp. Rotting sweet potatoes were obtained in local fairs (Schweinberger et al., 2019a).

The ethanol and alcohol-based hand sanitizer production processes are exhibited in Figure 2. The sweet potato was cleaned, diced, steamed up to 76°C, cooled and crushed. Then, the antibiotic, the enzymes, and the yeast were added. A buffer solution is added to adjust pH to pH 4. The mash was cultivated in an orbital shaker at 34 °C for 19 h. After, the fermented mash was subjected to distillation. *Saccharomyces cerevisiae* Angel Thermal Resistance Alcohol Yeast was supplied by LNF Latin America. The hydrolysis enzyme was Stargen 002, a commercial mixture of alpha-amylase and glucoamylase of the Genencor brand manufactured by DuPont. Pectinex Ultra AFP, provided by LNF Latin America, is a pectinase enzyme employed to decrease the medium viscosity. Tetracycline hydrochloride (3.4 g.L⁻¹) was the antibiotic agent added. The theoretic ethanol production and the fermentation experimental yield were calculated as in Schweinberger et al. (2019b).

The hand-sanitizer production can be described as a simple batch mixture, but it has some peculiarities. The distilled ethanol is combined with three other ingredients: (i) a carbomer, commercial Carbopol 980, responsible for the increase in viscosity and gelification; (ii) a base, triethanolamine, responsible for the neutralization of the dispersion (the carbomer only achieve maximum viscosity between pH 6.0 and 7.0) and (iii) purified water. Following international regulations and published studies (KAMPF, 2018), the weight of each ingredient is adjusted, so the final product has 70% (w.w⁻¹) of ethanol. Recipes may vary the concentration of carbomer and neutralizer, depending on the desired consistency of the gel, usually ranging from 0.5 – 1.5 % (w.w⁻¹) of carbomer and the needed amount of triethanolamine to neutralize the final mixture. As the pH is very influential in the product viscosity, the operator can use the addition of triethanolamine to fine-tune the process. The carbomer is not easily mixed with water/ethanol, especially after gelification. To facilitate the process, in each batch, the carbomer is previously hydrated with hot water for 8-10 hours. The carbomer-water mixture is then vigorously stirred with motorized paddles in a mixture reactor, and the ethanol is added. Once the product is fairly mixed, and no carbomer can be seen dry or clumped, triethanolamine is added, and the pH, as well as the visual appearance of the product, is controlled until the wanted viscosity is reached. Viscosity and spreading tests are conducted to ensure quality control, as well as periodic ethanol concentration tests.

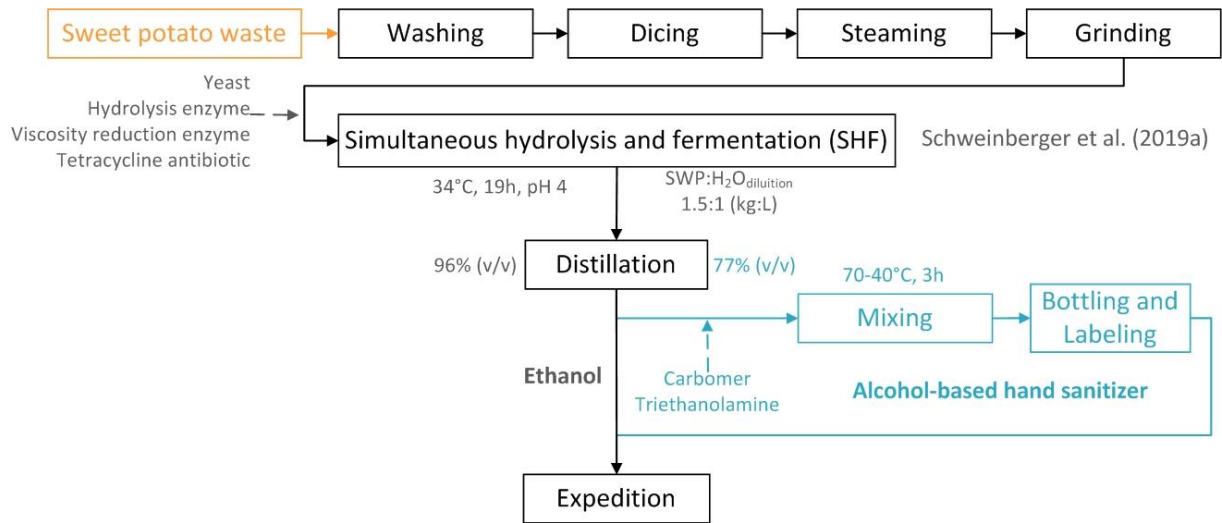


Figure 2: Ethanol and alcohol-based hand sanitizer production processes.

The costs of inputs, which were described based on consultation with sellers (WEBER et al., 2018), are shown in Figure 3. The amount of inputs concerning a 1000 L.day⁻¹ distilled production plant is shown in Table 1.

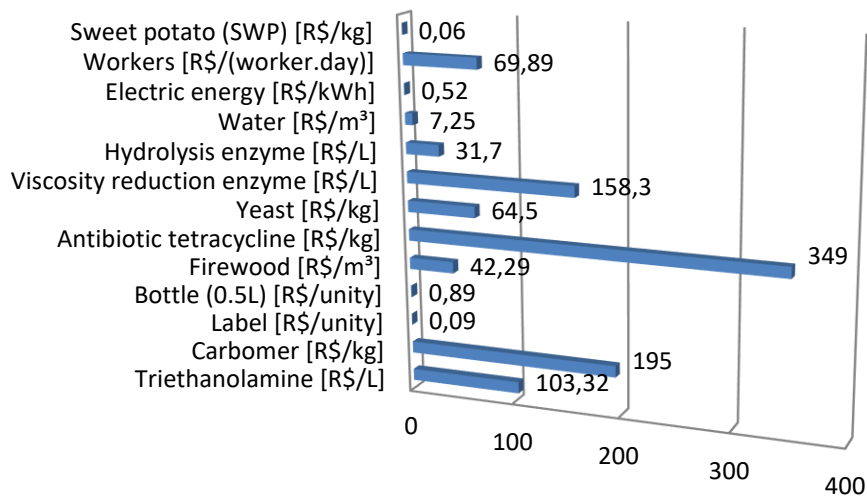


Figure 3: Cost of inputs to ethanol and alcohol-based hand sanitizer production.

Table 1: The daily amount of inputs to ethanol and alcohol-based hand sanitizer production.

Input	Ethanol	Hand Sanitizer
Sweet potato (SWP) [kg]	5701.6	5701.6
Workers [workers]	3	5

Electric energy [kWh]	128.3	140.02
Water [m ³]	29.58	29.58
Hydrolysis enzyme [L/kg SWP]	0.001	0.001
Viscosity reduction enzyme [L/kg SWP]	0.0001	0.0001
Yeast [kg/kg SWP]	0.0033	0.0033
Antibiotic tetracycline [kg/kg SWP]	0.0003	0.0003
Firewood [m ³]	2.2	2.2
Bottle (0.5 L) [unity/L sanitizer]	-	2
Label [unity/L sanitizer]	-	2
Carbomer [kg/L sanitizer]	-	0.00245
Triethanolamine [L/L sanitizer]	-	0.00004

The sweet potato cost was calculated considering the agricultural production costs.

Brazil's national minimum salary in 2020 was considered for the cost of workers, i.e., R\$ 1045.00 per month, with an additional of 33.77% due to labor benefits. 20 workdays per month were assumed, already considering scheduled shutdowns for machine maintenance. As the mixing and the bottling and labeling require responsible person for each process, the hand sanitizer process requires two more workers than the ethanol production process.

The equipment energy consumption gave the costs of electric energy. Sweet potatoes washing, mash preparation, and the steam generation, all impact on water costs.

Enzymes and yeast are used in the process of simultaneous hydrolysis and fermentation (SHF) to perform hydrolysis of the sweet potato starch and to reduce the viscosity of the medium. Tetracycline is used to prevent bacterial contamination.

Eucalyptus firewood was used to provide thermal energy for the sweet potato heating process, the distillation process, and the heating of the mixing tank. As the proposal is to use the same factory for producing ethanol and alcohol-based hand sanitizer, the cost of thermal energy was considered the same for both products.

Distillation was conducted up to 96% (v.v⁻¹) and 77% (v.v⁻¹) (or 70% (w.w⁻¹)) for fuel ethanol and for use in the formulation of the hand sanitizer, respectively. The 1000 L ethanol plant can produce 1342 L of alcohol-based hand sanitizer daily. Alcohol-based hand sanitizer was bottled in plastic flasks with a volume of 0.5 L. So, for the production of 1342 L of hand sanitizer, 2684 plastic bottles are needed per day.

Carbopol is a cross-linked polyacrylic acid polymer used as the thickening and gelling agent. Added to the ethanol-water solution, it increases the viscosity and stability of the

product, being responsible for the essential 'gel' characteristic of the sanitizer. The dispersion must be neutralized to achieve maximum viscosity, between pH 6.0 and 7.0. For pharmaceutical uses, triethanolamine is often the chosen neutralizing agent and is the one recommended by ANVISA in topical applications (ANVISA, 2012).

All the costs are in line with the prices provided by sellers.

Tributary taxes for the hand sanitizer was 48.33%, and 1.44 R\$/L to fuel ethanol (FECOMBUSTÍVEIS, 2019).

The expected primary investment is R\$ 629,650.00, being 100% financed with an interest rate of 8% per annum, a grace period in the first year, and a payment term of 5 years.

Working capital of R\$ 160,000.00 was considered.

The cash flow was calculated over 10 years, considering the building of the distillery in the year before the first.

A work journey of 8 hours/day (40 hours/week) was considered.

Depreciation expenses were calculated following the Federal Revenue Regulation RFB no. 1700 (RECEITA FEDERAL, 2017).

Also, maintenance costs were considered, beginning at 1% in the first year and increasing 1% per year for the 10 years of operation.

As ethanol and alcohol-based hand sanitizer use the same facility, the percentage of production of each product can be changed based on the market needs. Therefore, five distinct scenarios of production were assessed. In all scenarios, it was estimated that 20% of ethanol production would be used for domestic consumption. The percentage production of ethanol and alcohol-based hand sanitizer destined for sale in each case is as follows:

- Scenario I: 80% ethanol;
- Scenario II: 60% ethanol; 20% alcohol-based hand sanitizer;
- Scenario III: 40% ethanol; 40% alcohol-based hand sanitizer;
- Scenario IV: 20% ethanol; 60% alcohol-based hand sanitizer;
- Scenario V: 80% alcohol-based hand sanitizer.

The revenue is the result of the sale of ethanol and alcohol-based hand sanitizer. It was considered that all the production was sold.

The economic indicators Net Present Value (NPV), Internal Rate of Return (IRR), and discounted payback were calculated for the investment analysis.

4.3 Results and Discussion

The total sugar content of the sweet potato used was $26.93 \pm 0.86\%$, and the experimental cultivation yield was 93.91% (SCHWEINBERGER; TRIERWEILER; TRIERWEILER, 2019; WEBER et al., 2020). Hence, for the economic evaluation, a sweet potato with 30% of total sugar was assumed as a reference, and yields of 95% were assumed for both fermentation and distillation processes.

The inputs costs for the production of ethanol and alcohol-based hand sanitizer in a $1000 \text{ L}\cdot\text{day}^{-1}$ distilled production plant is shown in Table 2. The percentage of contribution of each input for both products is shown in Figure 4. The values were calculated in Brazilian Real (R\$), and after converted to United States Dollar (US\$). The conversion rate adopted was 5.37 R\$/US\$ (BANCO CENTRAL DO BRASIL, 2020).

Table 2: The total daily costs of inputs to ethanol and alcohol-based hand sanitizer production.

Input	Ethanol		Alcohol-based hand sanitizer	
	R\$	US\$*	R\$	US\$*
Sweet potato	354.41	66.00	354.41	66.00
Workers	209.68	39.05	349.47	65.08
Electric energy	66.08	12.31	72.12	13.43
Water	214.46	39.94	214.46	39.94
Hydrolysis enzyme	180.74	33.66	180.74	33.66
Viscosity reduction enzyme	90.26	16.81	90.26	16.81
Yeast	1.213.59	225.99	1.213.59	225.99
Antibiotic tetracycline	563.73	104.98	563.73	104.98
Firewood	93.04	17.33	93.04	17.33
Bottle (0.5 L)	-	-	2.390.42	445.14
Label	-	-	241.73	45.01
Carbomer	-	-	640.97	119.36
Triethanolamine	-	-	6.01	1.12
Total	R\$ 2985.98	US\$ 556.05	R\$ 6410.92	US\$ 1193.84

*US\$1.00 = 5.37 R\$ (BANCO CENTRAL DO BRASIL, 2020)

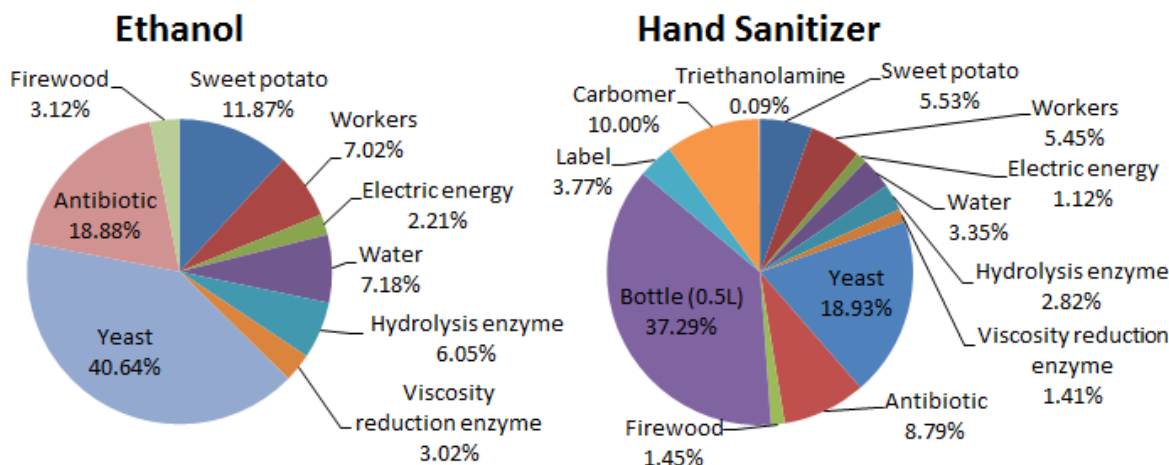


Figure 4: Percentage of the contribution of each input to ethanol and alcohol-based hand sanitizer production.

The total cost of inputs estimated to produce alcohol-based hand sanitizer from sweet potato was US\$ 1193.84 per day. This value is higher than the total cost of inputs estimated to produce ethanol, which totaled US\$ 556.05 per day. This difference occurs mainly because of the costs concerning the bottling process. Besides, as to the production of alcohol-based hand sanitizer, two additional workers are necessary; labor costs represent another relevant factor to the variation in the products' total cost of inputs.

Considering the contribution of each input in the total of costs, it is perceived that to the alcohol-based hand sanitizer production process, the highest cost was with the plastic bottles, representing 37.29 % of the total costs of inputs. An option to reduce this cost is to change the volume of bottles used to a bigger model, reducing; thus, the number of bottles needed and consequently reducing the costs with this input. The second higher input's cost involved in the alcohol-based hand sanitizer production (18.93 %), and the first in the ethanol production (40.64 %), was with yeast. Schweinberger recycled yeast cells 11 times, lowering the costs by 87% (SCHWEINBERGER et al., 2016). So, the cost of yeast can be reduced if the recycling of yeast cells is considered.

The same equipment and the same factory are used for the production of ethanol and alcohol-based hand sanitizer from sweet potato. This fact allows the modification of each product production percentage according to market demands. Therefore, results considering five scenarios were estimated.

The basis of the Scenario I is the manufacture and utilization of biofuels, such as bioethanol. It can happen when the price of fossil fuels is too high, or when policies encourage large production of biofuels. In Scenario II, the beginning of the production of alcohol-based hand sanitizer is considered, with the entrance of this product in the market. Scenario III shows a situation where the production of each product for sale is the same. A heated market for the alcohol-based hand sanitizer, with a minor focus on biofuels, is showed in Scenario IV. In Scenario V, ethanol is produced merely for internal use. At the same time, the whole production is focused on the alcohol-based hand

sanitizer. This scenario shows the current situation caused by the COVID-19 pandemic situation, in which market demand increased by 6500 %, and many companies mobilized to produce alcohol-based hand sanitizer (GRATÃO, 2020).

Discounted payback, IRR, and NPV were the economic indicators used to estimate the investment analysis results for each scenario. For this calculation, 10 years of operation were considered. The MARR was equal to 10%.

The prices of fuel ethanol and alcohol-based hand sanitizer were determined according to the mean market prices. Average prices of R\$ 3.65 (US\$ 0.68) and R\$ 13.00 (US\$ 2.42) for ethanol and alcohol-based hand sanitizer, respectively, were assumed for the revenue calculation. It was considered the sale of the total production for both products. The investment analysis results are shown in Table 3.

Table 3: Investment analysis indicators for the five evaluated scenarios in 10 years of operation.

Scenario	NPV (R\$)	NPV (US\$)*	IRR (%)	Payback (year)
Scenario I	R\$ -3,604,610.84	US\$ -671,249.69	< 0%	-
Scenario II	R\$ -1,477,566.45	US\$ -275,152.04	< 0%	-
Scenario III	R\$ 649,477.95	US\$ 120,945.61	12%	5.61
Scenario IV	R\$ 2,776,522.35	US\$ 517,043.27	42%	1.44
Scenario V	R\$ 4,903,566.74	US\$ 913,140.92	64%	0.72

*US\$1.00 = 5.37 R\$ (BANCO CENTRAL DO BRASIL, 2020)

A project is considered economically feasible when the NPV value is higher than zero, and the IRR percentage is higher than the adopted MARR. So, between the economic scenarios studied, Scenarios III, IV, and V are the economically viable ones. Scenarios I and II presented negative IRR and NPV, indicating economic losses. Although ethanol is produced from waste, the manufacturing costs are still elevated, making the process economically impractical at a large scale (CHOHAN et al., 2020). It happens in the Scenario I, showing that the costs are more significant than the revenue when only ethanol is produced. The alcohol-based hand sanitizer started being produced in Scenario II, presenting a little better result, but still being an economically unfeasible scenario. The financial results start to be positive in Scenario III, where the percentage of production of each product is equal to 40%. Scenario III and IV reach positive values in 5.61 and 1.44 years, respectively. This value is the discounted payback, i.e., the time for the investments to be fully recovered. The best scenario that showed the highest values of NPV (US\$ 913,140.92) and IRR (64%) was the scenario V, what happens in 0.72 year, the shorter time to the investment to be returned. Therefore, the higher the production of alcohol-based hand sanitizer, the greater the project's financial results.

Considering the high fluctuation in the price of alcohol-based hand sanitizer during the pandemic of COVID-19, and seeking to know the breakeven point in the percentage of production of each product, Figure 5 was plotted. The price of the alcohol-based hand sanitizer ranged from R\$ 13.00 – 20.00 (US\$ 2.42 – 3.72) per liter and its percentage of production rate ranged from 25 – 80%. Using Python software, the graphs of Figure 5 were plotted, and NPV and TIR were estimated. The plateau represents points with an IRR of less than -50%, which were disregarded in order not to pollute the graphs visually.

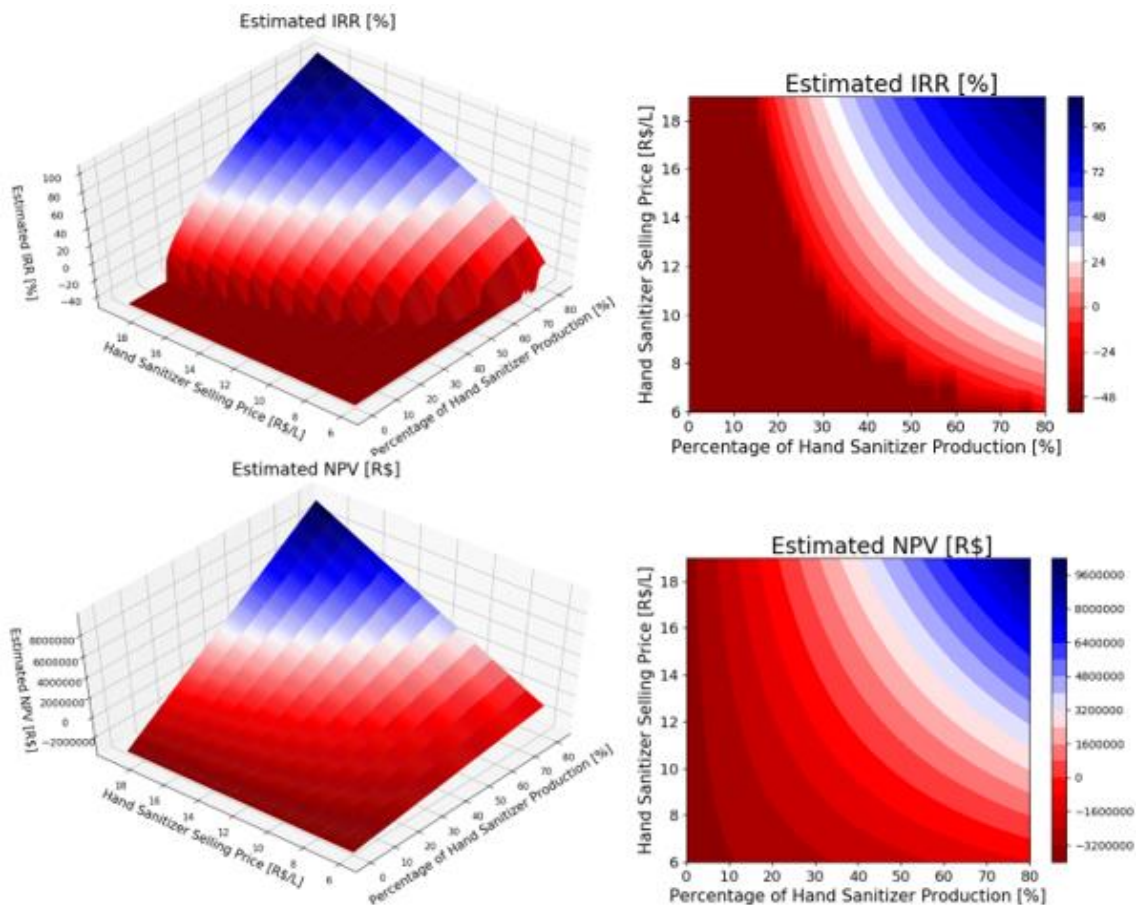


Figure 5: Sensitivity analysis of NPV and IRR versus the percentage of production and the price of alcohol-based hand sanitizer.

Figure 5 shows that the higher the price and the higher the percentage of production of alcohol-based hand sanitizer, the better the financial results. Keeping the average price of alcohol-based hand sanitizer at R\$ 13.00 (US\$ 2.42) per liter, the sweet potato waste biorefinery starts to present positive economic results ($NPV > 0$) when the production's percentage of this product is equal to 34%. However, as the IRR (0.23%) is lower than the TMA (10%), it is not economically attractive. The project becomes attractive when the production of alcohol-based hand sanitizer reaches 39%, presenting an IRR of 10.21%, and an NPV of R\$ 543,125.73 (US\$ 101.140,73). The best scenario would be the one with the highest production (80%) and the highest price (R\$ 20.00 or US\$ 3.72 per liter) of the alcohol-based hand sanitizer, returning an NPV of R\$ 10,629,964.85 (US\$ 1.979.509,28) and an IRR of 111.37%.

Advanced biorefineries are key elements to implement a sustainable bioeconomy (DRAGONE et al., 2020). However, not all biorefineries are financially feasible projects. A cassava waste biorefinery producing bioethanol, combined heat and power, and succinic acid, showed economic and environmental benefits (PADI; CHIMPHANGO, 2020). On the other hand, an algae-based biorefinery integrated with the production of palm oil was not financially viable (ABDUL HAMID; LIM, 2019). Small scale production plants' development has high importance in countries as Brazil, allowing to add value to local substrates and to make the processes more economically attractive. Biomass valorization at a regional level is relevant for local cooperatives, contributing to the local sustainable development within a circular economy approach (DONNER; GOHIER; DE VRIES, 2020; VIRGÍNIO E SILVA et al., 2018). Hence, the findings attained by the proposed biorefinery exhibit high potential for being a sustainable model through valorizing and processing sweet potato waste in products with higher value-added, then reaching the purposes of a circular economy.

4.4 Conclusions

The objective of evaluating the techno-economic viability of the production of ethanol and alcohol-based hand sanitizer from sweet potato waste was achieved, showing favorable results.

The total cost of inputs involved in the alcohol-based hand sanitizer production process reached US\$ 1193.84 per day. The highest cost was with the plastic bottles, representing 37.29 % of the total costs of inputs. A solution to reduce this cost is to change the volume of bottles used to a bigger model, reducing; thus, the number of bottles needed and consequently reducing the costs.

Five different production scenarios were evaluated, altering the production of ethanol and alcohol-based hand sanitizer. The scenario with the highest production of alcohol-based hand sanitizer was the most profitable one. In contrast, the situations with higher production of ethanol showed negative economic results. The economic breakeven point occurs when the percentage of the alcohol-based hand sanitizer production is equal to 34%. However, the project becomes economically attractive from the production rate of 39%. The best scenario (80% alcohol-based hand sanitizer) gave NPV of US\$ 913,140.92, IRR of 64%, and discounted payback of 0.72 year.

The production of 1342 L of alcohol-based hand sanitizer per day is relevant to help meet the immediate market needs in the face of the COVID-19 pandemic crisis. Also, the use of a source of alcohol from waste material contributes to reducing greenhouse gas emissions and savings of landfills costs, achieving then the goals of a circular bioeconomy.

For future works, it is suggested a study of the replacement of the carbomer for a more natural alternative in the hand sanitizer manufacturing, such as Amigum (Gelling and stabilizing agent for supple texture - AmigumALBAN MULLER, 2020) or Amigel® (Gelling agent and stabilizer - Amigel®ALBAN MULLER, 2020).

4.5 References

ABDUL HAMID, Nur Nabila; LIM, Jeng Shiun. Evaluation of processing route alternatives for accessing the integration of algae-based biorefinery with palm oil mill. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 212, n. 2019, p. 1282–1299, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.104>.

ALBAN MULLER. **Gelling agent and stabilizer - Amigel®**. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://pro.albanmuller.com/en/offre/gelling-agent-and-stabilizer/>. Acesso em: 30 maio 2020.

ALBAN MULLER. **Gelling and stabilizing agent for supple texture - Amigum**. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://pro.albanmuller.com/en/offre/gelling-and-stabilizing-agent-for-supple-texture/>. Acesso em: 30 maio 2020.

ANVISA. Formulário Nacional da Farmacopeia Brasileira - 2ª edição - Revisão 02. *In:* , 2012, Brasília. **Anais [...]**. Brasília: Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária., 2012. p. 60.

BANCO CENTRAL DO BRASIL. **Exchange rate U.S. Dollar**. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://www.bcb.gov.br/>. Acesso em: 26 maio 2020.

CALDEIRA, Carla *et al.* Sustainability of food waste biorefinery: a review on valorisation pathways, techno-economic constraints, and environmental assessment. **Bioresource Technology**, [s. l.], 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123575>.

CHOHAN, Naseeha A. *et al.* Valorisation of potato peel wastes for bioethanol production using simultaneous saccharification and fermentation: Process optimization and kinetic assessment. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 146, p. 1031–1040, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.042>.

CORRÊA, Harrison Lourenço; CORRÊA, Daniela Gallon. Could the COVID-19 pandemic crisis stimulate circular economy practices? A brief reflection. **Brazilian Journal of health Review**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 3820–3832, 2020.

DE SADELEER, Irmeline; BRATTEBØ, Helge; CALLEWAERT, Pieter. Waste prevention, energy recovery or recycling - Directions for household food waste management in light of circular economy policy. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 160, n. June 2019, p. 104908, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104908>.

DONNER, Mechthild; GOHIER, Romane; DE VRIES, Hugo. A new circular business model typology for creating value from agro-waste. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 716, p. 137065, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137065>.

DRAGONE, Giuliano *et al.* Innovation and strategic orientations for the development of advanced biorefineries. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 302, n. December 2019, p. 122847, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122847>.

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. **Towards the circular economy. Economic and business rationale for an accelerated transition.** [S. l.], 2013. Disponível em: <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/publications/Elle-MacArthur-Foundation-Towards-the-Circular-Economy-vol.1.pdf>. Acesso em: 26 maio 2020.

FAO. **Food and Agriculture Organization of the United Nations - Statistics Division.** [S. l.], 2017. Disponível em: http://fenix.fao.org/faostat/beta/en/?#rankings/countries_by_commodity. Acesso em: 1 maio 2017.

FAO. **Food Loss and Food Waste.** [S. l.], 2019. Disponível em: <http://www.fao.org/food-loss-and-food-waste/en/>. Acesso em: 25 set. 2019.

FECOMBUSTÍVEIS. **Tributação.** [S. l.], 2019. Disponível em: <http://www.fecombustiveis.org.br/revendedor/tributacao/>. Acesso em: 7 out. 2019.

FORSTER-CARNEIRO, T. *et al.* Biorefinery study of availability of agriculture residues and wastes for integrated biorefineries in Brazil. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 77, p. 78–88, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.05.007>.

FUX, Hanna. What is the ideal scenario for circular economy to occur? A case study of the CircE project. **Brazilian Journal of Operations & Production Management**, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 157–165, 2019.

GRATÃO, Paulo. **Coronavírus: Empresas se mobilizam para produzir e doar álcool gel e máscaras para o SUS.** [S. l.], 2020. Disponível em: <https://revistapegn.globo.com/Impacto-social/noticia/2020/03/coronavirus-empresas-se-mobilizam-para-produzir-e-doar-alcool-gel-e-mascaras-para-o-sus.html>. Acesso em: 11 jun. 2020.

HARTLEY, Kris; VAN SANTEN, Ralf; KIRCHHERR, Julian. Policies for transitioning towards a circular economy: Expectations from the European Union (EU). **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 155, n. November 2019, p. 104634, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104634>.

IBGE. **Produção Agrícola Municipal - Culturas Temporárias e Permanentes.** Rio de Janeiro: [s. n.], 2014.

IPCC. **Climate Change and Land.** [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/srccl/>.

JAIROUN, Ammar Abdulrahman; AL-HEMYARI, Sabaa Saleh; SHAHWAN, Moyad. The pandemic of COVID-19 and its implications for the purity and authenticity of alcohol-based hand sanitizers: The health risks associated with falsified sanitizers and recommendations for regulatory and public health bodies. **Research in Social and Administrative Pharmacy**, [s. l.], n. xxxx, p. 1–2, 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.sapharm.2020.04.014>.

KAMPF, G. **Efficacy of ethanol against viruses in hand disinfection**. [S. l.]: W.B. Saunders Ltd, 2018.

KAPOOR, Rimika *et al.* Valorization of agricultural waste for biogas based circular economy in India: A research outlook. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 304, n. December 2019, p. 123036, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123036>.

LAREO, Claudia; FERRARI, Mario D. Sweet Potato as a Bioenergy Crop for Fuel Ethanol Production: Perspectives and Challenges. *In*: RAY, Ramesh C.; RAMACHANDRAN, S. (org.). **Bioethanol Production From Food Crops: Sustainable Sources, Interventions, and Challenges**. [S. l.]: Academic Press, 2019. p. 115–148.

MASIERO, Sara S. *et al.* Simultaneous cold hydrolysis and fermentation of fresh sweet potato. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 70, p. 174–183, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.08.007>.

MELO, Aline. **5 iniciativas que surpreenderam na prevenção contra o COVID-19**. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://revistacasaejardim.globo.com/Curiosidades/noticia/2020/03/5-iniciativas-que-surpreenderam-na-prevencao-contra-o-covid-19.html>. Acesso em: 26 maio 2020.

MOHAN, S. V. *et al.* Can circular bioeconomy be fueled by waste biorefineries — A closer look. **Bioresource Technology Reports**, [s. l.], v. 7, n. June, p. 100277, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100277>.

MORSELETTO, Piero. Targets for a circular economy. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], 2020.

NG, Hui Suan *et al.* Recent advances on the sustainable approaches for conversion and reutilization of food wastes to valuable bioproducts. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 302, n. 135, p. 122889, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122889>.

PADI, Richard Kingsley; CHIMPHANGO, Annie. Feasibility of commercial waste biorefineries for cassava starch industries: Techno-economic assessment. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 297, n. November 2019, p. 122461, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122461>.

PATRA, Debasmita *et al.* Evaluation of global research trends in the area of food waste due to date labeling using a scientometrics approach. **Food Control**, [s. l.], v. 115, n. February, p. 107307, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107307>.

RECEITA FEDERAL. **Instrução Normativa RFB Nº 1700, de 14 de Março de 2017**. [S. l.], 2017. Disponível em: <http://normas.receita.fazenda.gov.br/sijut2consulta/link.action?idAto=81268&visao=com>

pilado. Acesso em: 1 maio 2017.

RISSO, R. **Etanol de batata-doce: otimização do pré-processamento da matéria-prima e da hidrólise enzimática**. 2014. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2014.

SCHWEINBERGER, C.M. *et al.* Ethanol production from sweet potato: effect of ripening, comparison of two heating methods, and cost analysis. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 94, p. 716–724, 2016.

SCHWEINBERGER, C.M.; TRIERWEILER, J.O.; TRIERWEILER, L.F. A Simple Equation for Total Reducing Sugars (TRS) Estimation on Sweet Potato and Ethanol Yield Potential. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 33–41, 2019.

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**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 94–102, 2019.

UBANDO, Aristotle T.; FELIX, Charles B.; CHEN, Wei Hsin. Biorefineries in circular bioeconomy: A comprehensive review. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 299, n. November 2019, 2020.

VIRGÍNIO E SILVA, Joab Oliveira *et al.* Integrated production of biodiesel and bioethanol from sweet potato. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 124, p. 114–120, 2018.

WEBER, Caroline Trevisan *et al.* Alternative Process for Production of Sweet Potato Distilled Beverage. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, [s. l.], v. 63, 2020.

WEBER, Caroline Trevisan *et al.* Economic evaluation of sweet potato distilled beverage produced by alternative route. **International Journal of Development and Sustainability**, [s. l.], v. 7, n. 10, p. 2514–2527, 2018. Disponível em: <https://isdsnet.com/ijds-v7n10-16.pdf>.

WEBER, Caroline Trevisan; TRIERWEILER, Luciane Ferreira; TRIERWEILER, Jorge Otávio. Food waste biorefinery advocating circular economy: Bioethanol and distilled beverage from sweet potato. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139029>.

Capítulo 5 – Phenolic profile and sensory evaluation of a novel herbal tea produced from sweet potato (*Ipomoea batatas*) leaves

ABSTRACT³

Tea consumption has increased in recent years, driven by diversification. Despite the great Brazilian sweet potato production, the leaves – which have a high content of polyphenols – are generally discarded. This work aims to produce sweet potato leaves' tea and analyze its acceptance and phenolic profile. The sweet potato leaves' tea presented a TPC (19.62 ± 0.42 mg GAE g^{-1} , dry basis) higher than the commercial herbal teas evaluated, and an antioxidant capacity (153.98 ± 1.10 μg mL^{-1}) similar to the chamomile and fennel teas. The sweet potato leaves' tea phenolic profile performed by LC-MS consisted of: quinic, chlorogenic, dicaffeoylquinic, caffeic, and azelaic acids; rutin, and a quercetin derivative. These compounds present several health benefits. Polyphenols peaks were also observed by FTIR. All the parameters analyzed in the sensory evaluation were above the minimum acceptance ratio, suggesting that producing tea from sweet potato leaves is an excellent opportunity to add value to this material.

Keywords: sweet potato leaves, tea, phenolic compounds, sensory evaluation.

5.1 Introduction

Tea is the world's most-consumed drink after water (FAO, 2022). Tea is generally consumed in green tea, black tea, oolong tea, dark tea, white tea, and yellow tea. According to the different processing methods, all these tea types are derived from the leaves of the *Camellia sinensis* plant (WANG *et al.*, 2022). The production and consumption of tea have increased dramatically in recent years. In the black tea segment, average annual growth of 2.2% is estimated over the next few years, and by 2027 the

³ Os Capítulos 5 e 6 foram referência para artigo científico compilado.

production is expected to be around 4.4 million tons worldwide. For green tea, the growth rate until 2027 should be even higher, at 7.5% per year, with demand estimated at 3.6 million tons (GloboRural, 2019). One of the stimulating factors for tea production is diversification, such as aromatic teas and fruit infusions. In recent years, the interest and consumption of herbal infusions (commonly called teas or tisanes) from a great diversity of edible plants has increased considerably due to their potential health benefits and attractive flavor and taste (MA *et al.*, 2019).

Features such as pleasant aroma and flavor contributed to the popularization of teas in different cultures. However, it is mainly because of the significant health benefits that its presence in the daily human diet is significantly high (PINTO, 2013). The effects of this beverage on health are generally associated with the compounds in its content. Tea has polyphenol, theaflavins, thearubigins, caffeine, and mineral content. These polyphenols have anti-mutagenic, antiviral, antioxidant, anti-inflammatory properties in various biological systems. Thus, they can have great potential as an alternative strategy for treating chronic diseases. Epidemiological studies have unveiled various health benefits of tea, including inhibition of obesity, reducing blood cholesterol content, protecting cardiovascular systems, the resistance of viral infection and cancer (SANLIER; GOKCEN; ALTUĞ, 2018).

Sweet potato (*Ipomoea batatas*) leaves are the above-ground parts of sweet potato and have a high nutritional and functional value (SUN *et al.*, 2014). It has been reported that the content of polyphenols in sweet potato leaves was much higher than that in the whole root, flesh tissue, and peel of sweet potato, as well as other most common commercial vegetables (TRUONG *et al.*, 2007). Pharmaceutical studies have already revealed that polyphenols in sweet potato leaves possess various health-promoting biological activities, such as antioxidant, anticancer, anticarcinogenesis, antimutagenicity, antidiabetes, antihypertension, anti-inflammation, etc., and have become a focus of natural products-related research (ISLAM, 2006; KURATA *et al.*, 2007). Unlike cassava, sweet potato leaves have no toxic principles, so-called cyanogenic compounds, and detoxification is unnecessary before use (Gonçalves Neto, 2010). Sweet potato leaves can be harvested several times during the year, and their yields are much higher than those of green leafy vegetables (AN; FRANKOW-LINDBERG; ERIK, 2003). Furthermore, compared with green leafy vegetables, sweet potato leaves are more tolerant of diseases, pests, and high moisture conditions. Sweet potato leaves constitute an alternative source of green leafy vegetables during their off-season. They could potentially alleviate food shortages due to natural disasters, for example, tsunamis, floods, or typhoons (TAIRA *et al.*, 2013).

The Brazilian production of sweet potatoes is the 15th in the world ranking, with a production of 847,896 tons in 2020 (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO), 2022), obtained in 59,790 hectares and an average yield of 14,255 ton.ha⁻¹. Among the Brazilian sweet potato producing regions, the South region stands out with an annual production of 210,705 tons, which corresponds to 24.85% of the national production, with emphasis on the Rio Grande do Sul, responsible for 15.76% of the country's production (SISTEMA IBGE DE RECUPERAÇÃO AUTOMÁTICA (SIDRA), 2022). Sweet potato roots are widely consumed for human food, while residual tubers

can be used in biorefineries to generate products such as ethanol (WEBER; TRIERWEILER; TRIERWEILER, 2020). However, sweet potato leaves are underutilized, with only a tiny proportion of the resource consumed as fresh vegetables. In Japan, both roots and leaves are consumed (ISHIDA *et al.*, 2000), while in China, 95–98% of sweet potato leaves are discarded during the harvesting period, whereas the remaining 2–5% are used as animal food, leading to a considerable waste of resources (HUE; BOYCE; SOMASUNDRAM, 2012). In Brazil, despite the great production of sweet potatoes and the high nutritional value of the leaves, they are discarded or used exclusively for animal feed. Thereby, the use of sweet potato leaves to create new products and ingredients would be a significant way to contribute to sustainability and achieve an effective valorization of all sweet potato parts (YI *et al.*, 2022).

In this context, considering the demand for the diversification of tea production, the high productivity of sweet potatoes in Brazil, and the high nutritional value of sweet potato leaves, there is a great potential to add value to this material through the manufacture of new products, such as teas, that may bring beneficial effects to human health. No research about tea-type infusions of sweet potato leaves as a beverage was found in the literature. Hence, the objective of this work is to produce and analyze sweet potato leaves' tea and its acceptance to the population.

5.2 Material and Methods

The experimental procedures were carried out at Process Control and Integration Laboratory of Chemical Engineering Department from Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brazil. Sensory evaluation was carried out at *Laboratório de Análise Sensorial* of Food Science Department from Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brazil. All experiments and analyses were performed in triplicate.

5.2.1 Material

Reagents

The reagents used in the experiments were the following: 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) from Sigma-Aldrich; anhydrous sodium carbonate P.A. and Folin-Ciocalteu reagent from Dinâmica; formic acid P.A. from Neon, gallic acid P.A. from Êxodo Científica, and methanol and acetonitrile gradient grade for liquid chromatography from Merck.

Sweet potato leaves

The leaves of three sweet potato cultivars (BRS Cuia, BRS Rubissol, and BRS Amélia) were harvested in March 2019 in General Câmara (29°46'60.33"S, 29°46'60.33"W), RS, Brazil, and donated by local farmers. The leaf samples were picked from random sites, mixed, and stored refrigerated until processing and analysis.

Commercial teas

For comparison purposes, commercial green (*Camellia sinensis*), black (*Camellia sinensis*), chamomile (*Matricaria recutita* L.), fennel (*Foeniculum vulgare* Mill), and lemon balm (*Cymbopogon citratus* Stapf) teas of three different brands were acquired in a local market.

5.2.2 *Moisture content*

The moisture was determined for all leaves and tea samples prior to use. It was performed by oven drying at 105°C to constant weight (ZENEBO; PASCUET; TIGLEA, 2008-).

5.2.3 *Tea processing*

The sweet potato leaves' tea manufacturing process was based on the conventional production method of green tea, which is carried out in four stages: selecting fresh green leaves, fixing, rolling, and drying. The fresh green leaves of sweet potato were manually selected and washed to remove impurities. Next, fixation, also known as green kill, was performed by steaming at 100°C for 45 seconds. This step was performed to deactivate enzymes in leaf shoots to prevent oxidation and fermentation, maintain the green color, and preserve leaves' aromas and volatile oils (GAYLARD, 2016; XU, N., CHEN, 2002). Following fixing, leaves are rolled to disrupt their cell walls, release leaf moisture and shape the final product (XU, N., CHEN, 2002). The rupture of the cell wall of the leaves brings the aromatic compounds to the surface of the teas (GAYLARD, 2016). The rolled leaves were then placed in trays and taken to an oven drying at 80°C until constant weight (ZENEBO; PASCUET; TIGLEA, 2008-). After drying, the dried leaves were crushed into standard particle size (16 mesh) and stored in a dark and low humidity environment (desiccator) at room temperature.

5.2.4 *Aqueous extracts*

The tea's aqueous extracts for analysis were prepared at a concentration of 2 g L⁻¹. 0.1 g of tea was extracted with 50 mL of water at 100 °C on a vortex shaker for 10 min, filtered, and collected the supernatants.

5.2.5 *Determination of total phenolic content (TPC)*

The determination of total phenolic compounds present in tea's aqueous extracts was performed by the spectrophotometric method of Folin-Ciocalteu (SINGLETON; ROSSI, 1965) with slight modifications. A 200 µl sample was homogenized with 850 µl of ultrapure water and a 100 µl aliquot of Folin-Ciocalteu 2N reagent. After reacting for 3 min, 850 µl of Na₂CO₃ 7% (w/v) was added. The mixture was incubated for 1 h at 25°C in the absence of light, and the absorbance was read at 765 nm in a UV-visible spectrophotometer (1600A Pró-Análise). The quantification of phenolic compounds was performed using a standard curve of gallic acid with concentrations ranging from 0.5 to 8 mg L⁻¹. The results were expressed as milligrams of GAE per grams of sample on a dry basis (mg GAE g⁻¹, dry basis).

5.2.6 Determination of antioxidant capacity by 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radicals (DPPH) assay

The antioxidant capacities of the tea samples were evaluated by DPPH radical scavenging assay according to Brand-Williams & Berset (1995) with slight modifications. The DPPH radical stock solution was prepared in methanol (0.04 g L⁻¹) immediately before the experiments and kept in a lightproof container. In the analysis, 2.5 mL sample was mixed with 1 mL of DPPH solution and incubated in a dark place at room temperature for 30 min. The absorbance of the sample was measured using a UV-visible spectrophotometer (1600A Pró-Análise) at 517 nm where methanol was used as blank. The percentage scavenging, which results in the ability to disable DPPH, was calculated according to Equation (1):

$$100 - \left[\left(\frac{A_s - A_b}{A_c} \right) \times 100 \right] \quad Eq. (1)$$

where A_s is the absorbance of the tested sample after 30 min, A_b is the absorbance of the blank sample, and A_c is the absorbance of the control sample (2.5 mL methanol + 1 mL DPPH). Free radical scavenging capacities of tea samples were expressed as IC50 values (concentration of samples required to scavenge 50% of DPPH radicals).

5.2.7 High performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)

The screening of phenolic compounds was performed by High performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) using Nexera X2 UHPLC (Shimadzu, Kyoto, Japan) equipped with quaternary pumps (LC30AD), on-line degasser (DGU-20A3R), and photodiode array detector (DAD) (Shimadzu, SPD-M20A) connected in series to a mass spectrometer with of electrospray ionization (ESI) and quadrupole-time-of-flight analyzer (Impact HD, Bruker Daltonics, Bremen, Germany).

Before analysis, all samples were filtered with 0.20 µm nylon membrane and frozen. Compounds were separated on a Shim-pack XR-ODS III (50 x 2.0 mm, 1.6 m) (Shimadzu, Kyoto, Japan) at a flow rate of 0.4 mL min⁻¹ and a column temperature of 29°C, with mobile phase consisting of water:formic acid (99.5:0.5, v/v) (solvent A) and acetonitrile:formic acid (99.5:0.5, v/v) (solvent B) in linear gradient. The sample injection volume was 5 µL. The scanning range was m/z 50 to 1200, negative ionization mode, capillary voltage: 3500 V, drying gas temperature and flow: 200 °C and 9 L min⁻¹, nebulizer gas pressure: 4 bar, MS2: automatic mode with fragmentation energy ranging from 35 to 50 eV.

In the manual identification of phenolic compounds, information on the elution order in the C18 column, accurate mass, and fragmentation characteristics were considered. This information was compared with available analytical standards and the FoodB mass spectrum base.

5.2.8 Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

The NIR spectrum was collected in the near-infrared region of 8.300-4.000 cm^{-1} . The MIR spectrum was collected in the mid-infrared region of 4.000-650 cm^{-1} using a Perkin Elmer Frontier FT-NIR spectrometer equipped with Universal Attenuated Total Reflectance (UATR) analysis module. The absorbance spectra were recorded at a spectral resolution of 4 cm^{-1} . Each spectrum was an average of 16 scans.

5.2.9 Sensory Evaluation

The sensory evaluation of the sweet potato leaves' tea samples was conducted using an acceptance test. Minimal 52 untrained panelists performed the analysis between 18 and 60 years old (DUTCOSKY, 1996). The samples were provided in 50 mL cups, with approximately 30 mL of sample. The acceptance of attributes, such as appearance, color, odor, flavor, aftertaste, and overall acceptability, was evaluated using a hedonic scale of 9 points (MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 2007). The study had the permission of the University Ethical Committee (CAAE n° 10325419.5.0000.5347), and the participants were informed of every detail of the scope of the present research. Infusion of sweet potato leaves' tea for sensory evaluation was prepared in a tea maker in the ratio of 12 g of tea/L of water at 100°C for 10 minutes, as suggested for infusions preparation by Tea Shop (TEASHOP, 2019).

5.2.10 Statistical analysis

Statistical analysis was carried out with Statistica 64 software. The results were presented as the means \pm SD (standard deviations). Differences in the phenolic compounds between the tea samples were analyzed by a One-Way Analysis of Variance (ANOVA) and the Tukey's test. Differences reaching a minimum confidence level of 95% ($p < 0.05$) were considered statistically significant.

5.3 Results and Discussion

5.3.1 Moisture content, total phenolic content, and DPPH

The moisture content (%), the total phenolic compounds content (mg GAE g^{-1} , dry basis), and the antioxidant capacity value expressed as IC₅₀ ($\mu\text{g mL}^{-1}$) of teas' samples are shown in Table 1.

The moisture content of teas ranged from 4.04 \pm 0.04 to 11.49 \pm 0.30%, with chamomile and fennel teas showing the highest results, while sweet potato leaves' tea presented the lowest moisture content.

Green (71.97 \pm 3.30 - 170.34 \pm 3.25 mg GAE g^{-1} , dry basis) and black (54.03 \pm 1.94 - 83.83 \pm 1.88 mg GAE g^{-1} , dry basis) teas presented the highest content of phenolic compounds. Green (4.99 \pm 0.19 - 10.71 \pm 0.22 $\mu\text{g mL}^{-1}$) and black (12.92 \pm 0.60 - 29.71 \pm 0.04 $\mu\text{g mL}^{-1}$) teas also presented the highest antioxidant capacity. It was expected since both teas were evaluated from *Camellia sinensis*, a polyphenol-rich plant (PUNYASIRI *et al.*, 2015), while chamomile, fennel lemon balm, and sweet potato leaves

are considered herbal teas or tisanes. However, there was significant variation in the result of TPC among the 3 brands. For green tea, brand C has 57.75% lower phenolic content than brand A and 52.69% lower than brand B, showing a significant difference between the results. Similarly, for black, the difference between the highest (brand A) and the lowest (brand C) results is 35.55%, showing a significant difference in the phenolic content. Except for the black tea Brand C, there was no significant difference between the antioxidant activity of green and black teas or between brands.

After *Camellia sinensis* tea, the infusion with the highest content of phenolic compounds was the sweet potato leaves' tea (19.62 ± 0.42 mg GAE g^{-1} , dry basis). This result was also higher than mulberry leaf tea (11.64 ± 0.99 mg GAE g^{-1}), the bamboo leaf tea (11.50 ± 0.82 mg GAE g^{-1}), and persimmon leaf tea (14.72 ± 0.26 mg GAE g^{-1}) (OH *et al.*, 2013). Besides, there was no significant difference between the phenolic content of the dried sweet potato leaves (20.75 ± 0.70 mg GAE g^{-1} , dry basis) and the sweet potato leaves' tea (19.62 ± 0.42 mg GAE g^{-1} , dry basis), indicating that the productive process of the tea did not cause degradation of the phenolic compounds and that the tea extraction process is satisfactory. Concerning the antioxidant capacity, the sweet potato leaves' tea presented a better result (153.98 ± 1.10 μg mL^{-1}) than the dried sweet potato leaves (179.56 ± 7.28 μg mL^{-1}), indicating that the tea production process slightly increases the antioxidant activity of sweet potato leaves. The sweet potato leaves' tea antioxidant capacity is similar to the results found for the chamomile and fennel commercial teas, showing no significant difference with brands A (165.74 ± 1.43 μg mL^{-1}) and B (152.22 ± 4.52 μg mL^{-1}) of chamomile and brand C of fennel teas (154.32 ± 0.93 μg mL^{-1}).

Chamomile (10.19 ± 0.34 - 13.63 ± 0.54 mg GAE g^{-1} , dry basis) and fennel (11.32 ± 0.38 - 17.15 ± 0.58 mg GAE g^{-1} , dry basis) teas showed some similar results concerning total phenolic content. The only tea that showed no significant difference between the TPC result of the three brands was the lemon balm tea, which was the tea that presented lower content of phenolic compounds among those evaluated (6.04 ± 0.24 - 8.06 ± 0.39 mg GAE g^{-1} , dry basis). There was a significant difference between all brands regarding the antioxidant analysis of these teas. Chamomile (152.22 ± 4.52 - 221.84 ± 3.51 μg mL^{-1}) and fennel (91.09 ± 0.51 - 201.33 ± 7.42 μg mL^{-1}) teas showed results in the same order of magnitude, while lemon balm tea (313.81 ± 8.70 - 542.11 ± 6.83 μg mL^{-1}) showed the worst antioxidant activity among all teas.

Table 1: Moisture (%), total phenolic compounds content (mg GAE g^{-1} , dry basis), and antioxidant capacity value (IC50 (μg mL^{-1})) of aqueous extracts' samples

	Moisture Content* (%)	Total phenolic content* (mg GAE g^{-1} , dry basis)	IC50* (μg mL^{-1})
Dried sweet potato leaves	$4.25^a \pm 0.19$	$20.75^f \pm 0.70$	$179.56^f \pm 7.28$
Sweet potato leaves' tea	$4.04^a \pm 0.04$	$19.62^{ef} \pm 0.42$	$153.98^{de} \pm 1.10$
Green tea Brand A	$7.82^d \pm 0.04$	$170.34^k \pm 3.25$	$4.99^a \pm 0.19$
Green tea Brand B	$9.23^f \pm 0.08$	$152.13^j \pm 2.87$	$5.33^a \pm 0.18$
Green tea Brand C	$6.65^c \pm 0.11$	$71.97^h \pm 3.30$	$10.71^a \pm 0.22$
Black tea Brand A	$4.52^{ab} \pm 0.09$	$83.83^i \pm 1.88$	$14.62^a \pm 0.47$

Black tea Brand B	8.19 ^d ±0.03	71.96 ^h ±2.77	12.92 ^a ±0.60
Black tea Brand C	7.78 ^d ±0.37	54.03 ^g ±1.94	29.71 ^b ±0.04
Chamomile tea Brand A	9.00 ^{ef} ±0.14	10.19 ^{bc} ±0.34	165.74 ^e ±1.43
Chamomile tea Brand B	10.18 ^g ±0.18	13.63 ^d ±0.54	152.22 ^d ±4.52
Chamomile tea Brand C	11.49 ^h ±0.30	11.86 ^{cd} ±0.46	221.84 ^h ±3.51
Fennel tea Brand A	10.60 ^g ±0.41	11.32 ^{cd} ±0.38	201.33 ^g ±7.42
Fennel tea Brand B	10.77 ^{gh} ±0.25	17.15 ^e ±0.58	91.09 ^c ±0.51
Fennel tea Brand C	10.34 ^g ±0.41	12.96 ^d ±0.58	154.32 ^{de} ±0.93
Lemon balm tea Brand A	5.28 ^b ±0.24	6.04 ^a ±0.24	542.11 ^k ±6.83
Lemon balm tea Brand B	8.25 ^{de} ±0.07	8.06 ^{ab} ±0.39	313.81 ⁱ ±8.70
Lemon balm tea Brand C	5.25 ^b ±0.14	7.44 ^a ±0.37	350.50 ^j ±4.89

*Mean values that do not share the same letter in each column are significantly different, according to the Tukey test with 95 % confidence ($p < 0.05$)

5.3.2 High performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)

Twelve phenolic compounds were putatively annotated in the sweet potato leaves' tea by LC-MS/MS. The assignment information for the compounds is shown in Figure 1 and listed in Table 2. The sweet potato leaves' tea qualitative profile consisted mainly of the phenolic acids quinic acid, chlorogenic acid, chlorogenic acid isomer, dicaffeoylquinic acid, caffeic acid, and azelaic acid; the flavonoids rutin and a compound derived from quercetin; and three unknown compounds. Luo et al. (2021) identified most of these compounds in ethanol-extracted sweet potato leaves' samples, except for azelaic acid.

Azelaic acid is a naturally occurring and straight-chain saturated carboxylic acid commonly used to treat acne, melanoma, rosacea, and cutaneous hyperpigmentation disorders (WANG *et al.*, 2021). Chlorogenic acid (CGA, 3-CQA) is the most abundant isomer among caffeoylquinic acid isomers (3-, 4-, and 5-CQA). It is one of the most available acids among phenolic acid compounds, naturally found in teas. CGA is an important and biologically active dietary polyphenol, playing several important and therapeutic roles such as antioxidant activity, antibacterial, hepatoprotective, cardioprotective, anti-inflammatory, antipyretic, neuroprotective, anti-obesity, antiviral, anti-microbial, anti-hypertension, free radicals scavenger, and a central nervous system stimulator (NAVEED *et al.*, 2018). Quercetin and quercetin glycoside (rutin), both polyphenolic flavonoids, stick out amongst the natural products with various biological properties that include antioxidant, anti-inflammatory, and anticarcinogenic activities (GHANBARI-MOVAHED *et al.*, 2022).

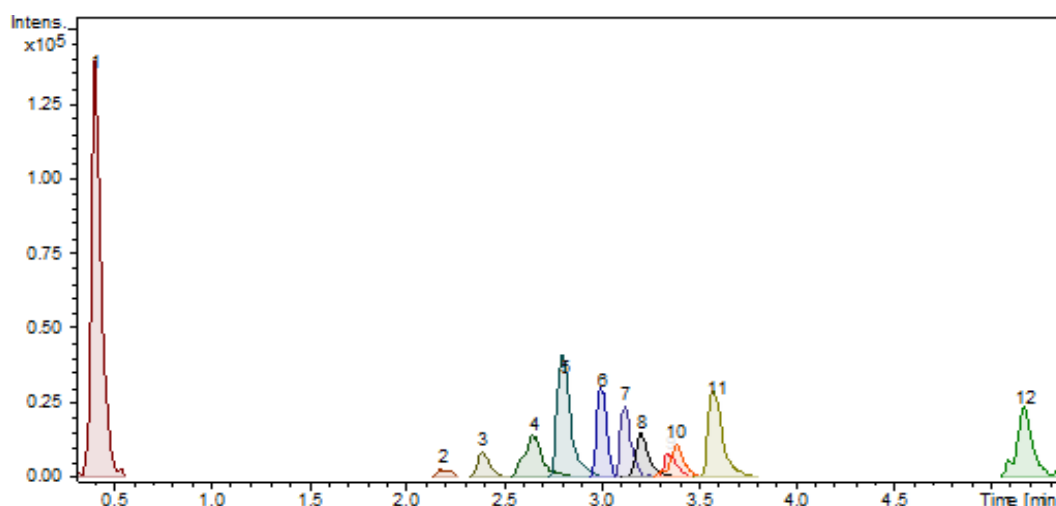


Figure 1: Ion chromatogram of sweet potato leaves' tea aqueous extracts

Table 2: Chromatographic and spectroscopic characteristics obtained by LC-MS/MS in aqueous extract of sweet potato leaves' tea

#	Compound	Rt (min)	Experimental m/z [M - H] ⁻	Formula	Theoretical m/z [M - H] ⁻	Fragments
1	Quinic acid ²	0.43	191.0559	C ₇ H ₁₂ O ₆	191.0561	127.0402 173.0453 111.0451
2	Not identified	2.20	359.0988	C ₁₅ H ₂₀ O ₁₀	359.0984	-
3	Chlorogenic acid isomer ¹	2.40	353.0876	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353.0878	191.0566 179.0344 135.0417
4	Chlorogenic acid ¹	2.66	353.0880	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353.0878	191.0566 179.0344 135.0417
5	Caffeic acid ¹	2.83	179.0348	C ₉ H ₈ O ₄	179.0350	135.0453
6	Not identified	3.01	497.3348	C ₂₄ H ₅₀ O ₁₀	497.3331	451.3282 433.3209 225.1605
7	Rutin ¹	3.12	609.1465	C ₁₇ H ₃₀ O ₁₆	609.1461	-
8	Compound derived from quercetin ²	3.21	463.0882	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	463.0882	301.0366
9	Dicaffeoylquinic acid ²	3.36	515.1198	C ₂₅ H ₄₂ O ₁₂	515.1195	353.0885 191.0558 179.0346 135.0454
10	Compound derived from quercetin ²	3.39	447.0931	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	447.0933	301.0366
11	Azelaic acid ²	3.60	187.097	C ₉ H ₁₆ O ₄	187.0976	169.0870 125.0973
12	Not identified	5.17	293.1758	C ₁₇ H ₂₆ O ₄	293.1758	207.1389 223.1101

Rt= retention time (minutes); m/z = mass-to-charge ratio;

¹ Confirmed with external pattern.² Confirmed by the fragmentation profile.

5.3.3 Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

The NIR spectral characteristics for tea samples mainly represent functional groups related to moisture, carbohydrate, polyphenols, caffeine, amino acids, and proteins in the samples. These features commonly appear in the NIR spectra of tea acquired by diffuse reflectance techniques and have been previously reported in the spectra of green, black, dark, and oolong teas (FIRMANI *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2018).

NIR and MIR analyses were performed for green, black, chamomile, fennel, lemon balm, and sweet potato leaves tea. Solid tea samples and tea's aqueous extracts showed the same absorption bands but with different intensities, higher in infusion teas. All samples showed the same spectral behavior, and there was no difference between the different tea brands.

Mean NIR spectra acquired for tea's aqueous extracts as a function of the wavenumber are shown in Figure 2 (a). There are bands in the region 4500–7500 cm^{-1} as a result of the vibration of the carbonyl group, the -CH and the -CH₂ group, which are present in such compounds as polyphenols, alkaloids, proteins, volatile and nonvolatile acids, and some aroma compounds (Chen *et al.*, 2007). Dankowska & Kowalewski, (2019) reported spectra with the same behavior for dark, white, oolong, green and yellow tea samples. Figure 2 (b) shows NIR spectra for the solid tea samples. It can be seen an area around 4326 cm^{-1} (O-H, N-H, and C-O bands); an area around 5174 cm^{-1} (C=O 2nd overtone zone); around 5630 and 5970 cm^{-1} (CH₂ and CH₃ overtone zone); and a large area centered in 6832 cm^{-1} (C-H and O-H stretching zone), where the carbonyl and C-H groups belong to polyphenols, alkaloids, proteins and aroma compounds (CHEN *et al.*, 2007). Firmanl *et al.* (2019) reported similar spectral ranges of interest for Darjeeling black tea.

MIR spectrum of tea's aqueous extracts is shown in Figure 2 (c). The characteristic absorption peak of phenolic hydroxyl locates between 3000 and 3650 cm^{-1} , and the peak at 3285 cm^{-1} could be inferred as the stretching vibration of O-H. The characteristic peaks of C-H in alkene and alkane locate at 3000–2890 cm^{-1} and 2890–2830 cm^{-1} , respectively; thus, the corresponding peaks at 2924 and 2854 cm^{-1} are associated with the stretching vibration of C-H. The peak at 1608 cm^{-1} belongs to the vibration of C=O. The peak at 1377 cm^{-1} between the 1420–1290 cm^{-1} range is associated with the skeletal vibration of C=C in arene. The peak at 1247 cm^{-1} in the region of 1290–1180 cm^{-1} is associated with the bending vibration of C-H in alkanes. The spectral features near 1180–1130 cm^{-1} represent the stretching vibration of C-O. The spectrum between 1130 and 910 cm^{-1} was generally referred to as the fingerprint region, and the absorption peak in 1026 cm^{-1} was mainly caused by a single bond stretching vibration and bending vibration. Similar results were obtained by Li *et al.* (2015) for *Camellia sinensis*' teas analysis. No research concerning NIR/MIR of sweet potato leaves was found.

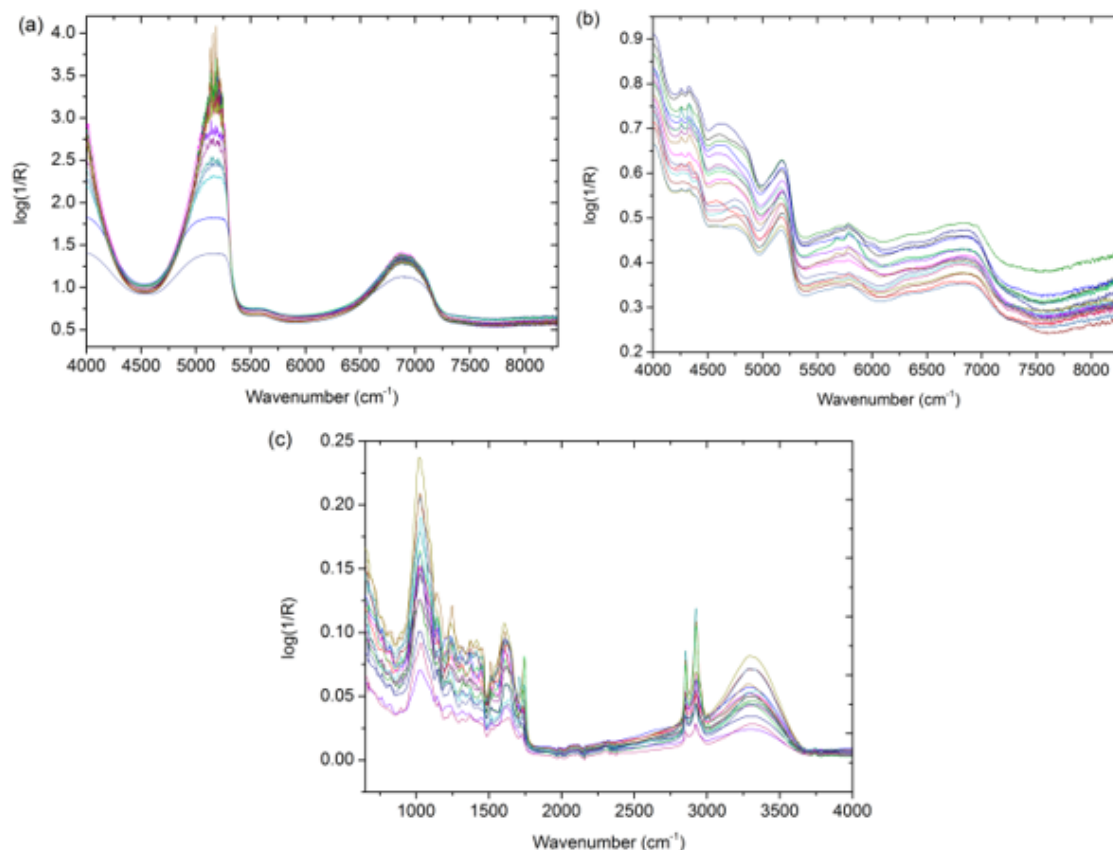


Figure 2: (a) NIR spectra of tea's aqueous extracts, (b) NIR spectra of solid tea, and (c) MIR spectra of tea's aqueous extracts samples

5.3.4 Sensory Evaluation

For the sensory evaluation, the identification of the panelists was performed by gender and age range. Most of the panelists are male (63%), while 36% are female and 1% unidentified. Concerning the age range, 35% of the panelists are between 21 and 25 years old, followed by 24% with less than 21 years old, 21% between 26 and 30 years old, 18% with more than 31 years old, and 2% unidentified. The youngest panelist is 18 years old, and the oldest panelist is 78 years old.

Appearance, color, odor, flavor, aftertaste, and overall acceptability score averages of sweet potato leaves' tea are shown in Figure 3. All the evaluated parameters are above the minimum acceptance ratio of 70% (6.3 scores) for panelists' approval, with color reaching the highest average score (7.33), followed by appearance (7.21) and overall acceptability (7.05). Flavor, aftertaste, and odor reached the average score of 6.78, 6.73, and 6.64, respectively.

These results suggest that the sweet potato leaves' tea has a good sensory acceptance by consumers, indicating an opportunity to add value to this residual raw material by producing a tea with potential for commercialization.

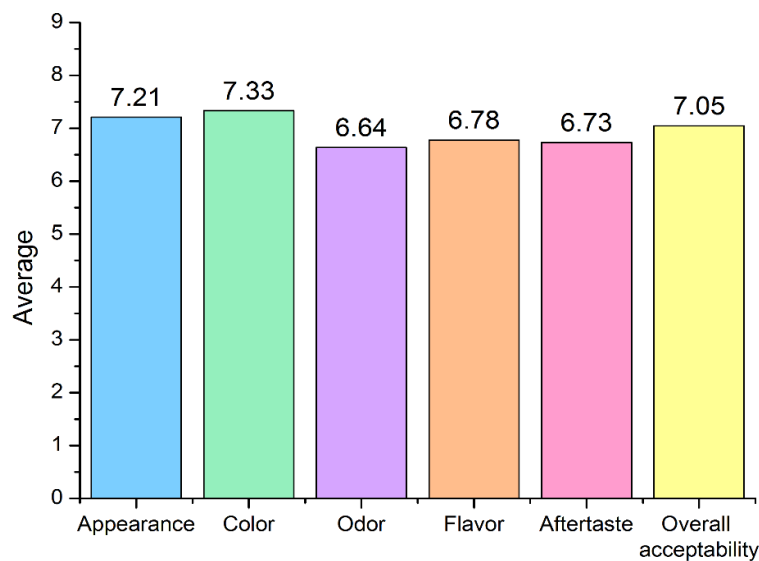


Figure 3: Appearance, color, odor, flavor, aftertaste, and overall acceptability score averages of sweet potato leaves' tea

5.4 Conclusions

The proposal to produce and analyze an herbal tea from sweet potato leaves was achieved.

The sweet potato leaves' tea was produced following the green tea' process. The total phenolic content of teas was determined by the method of Folin-Ciocalteu, resulting in 19.62 ± 0.42 mg GAE g^{-1} (dry basis) for the sweet potato leaves' tea, which was the highest value between the evaluated herbal teas. The sweet potato leaves' tea antioxidant capacity (153.98 ± 1.10 μg mL^{-1}), performed by DPPH method, was similar to the results found for chamomile and fennel commercial teas. By LC-MS/MS was possible identify 12 compounds in the sweet potato leaves' tea - the phenolic acids: quinic acid, chlorogenic acid, chlorogenic acid isomer, dicaffeoylquinic acid, caffeic acid, and azelaic acid; the flavonoids: rutin and a compound derived from quercetin; and three unidentified compounds. These identified compounds have several health benefits. By NIR and MIR was possible observe the peaks related to the phenolic compounds in teas, and there were no differences between the different types. The scores of the sensory evaluation were: appearance (7.21), color (7.33), odor (6.64), flavor (6.78), aftertaste (6.73), and overall acceptability (7.05), all above the minimum acceptance ratio, indicating its potential for commercialization of the sweet potato leaves' tea. Therefore, producing tea is an excellent opportunity to valorize the underutilized sweet potato leaves and reduce agricultural waste.

For future works, it is suggested to evaluate the use of sweet potato leaves' tea to produce a kombucha-type beverage.

5.5 References

AN, L. Van; FRANKOW-LINDBERG, B. E.; ERIK, J. Effect of harvesting interval and defoliation on yield and chemical composition of leaves, stems and tubers of sweet

potato (*Ipomoea batatas* L. (Lam.)) plant parts. **Field Crops Research**, [s. l.], v. 82, n. 1, p. 49–58, 2003.

BRAND-WILLIAMS, M. E. C.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, [s. l.], v. 28, n. 1, p. 25–30, 1995.

CHEN, Q. *et al.* Feasibility study on identification of green , black and Oolong teas using near-infrared reflectance spectroscopy based on support vector machine (SVM). **Spectrochimica Acta Part A**, [s. l.], v. 66, p. 568–574, 2007.

DANKOWSKA, A.; KOWALEWSKI, W. Tea types classification with data fusion of UV – Vis , synchronous fluorescence and NIR spectroscopies and chemometric analysis. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 211, p. 195–202, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.11.063>.

DUTCOSKY, S. D. **Análise sensorial de alimentos**. Curitiba: Universitária Champagnat, 1996.

FAO. **EST: Tea - FAO**. [S. l.], 2022. Disponível em: <http://www.fao.org/economic/est/est-commodities/tea/en/>. Acesso em: 28 jan. 2022.

FIRMANI, P. *et al.* Near infrared (NIR) spectroscopy-based classification for the authentication of Darjeeling black tea. **Food Control**, [s. l.], v. 100, n. January, p. 292–299, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.02.006>.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **FAOSTAT - Countries by commodity**. [S. l.], 2022. Disponível em: https://www.fao.org/faostat/en/#rankings/countries_by_commodity. Acesso em: 12 fev. 2022.

GAYLARD, L. **O livro do chá: história, espécies e variedades, indicadores de qualidade, técnicas de preparo, chás pelo mundo, utensílios, receitas**. São Paulo: PUBLIFOLHA, 2016.

GHANBARI-MOVAHED, M. *et al.* Quercetin- and rutin-based nano-formulations for cancer treatment: A systematic review of improved efficacy and molecular mechanisms. **Phytomedicine**, [s. l.], v. 97, n. December 2021, p. 153909, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2021.153909>.

GLOBORURAL. **FAO prevê aumento da produção e consumo de chá no mundo**. [S. l.], 2019. Disponível em: <https://revistagloborural.globo.com/Noticias/Agricultura/noticia/2018/05/fao-preve-aumento-da-producao-e-consumo-de-cha-no-mundo.html>. Acesso em: 28 jan. 2019.

GONÇALVES NETO, A. C. **Aptidões para consumo humano, produção de etanol e alimentação animal em clones de batata-doce**. 2010. 77 f. - Lavras: UFLA, [s. l.], 2010.

HUE, S.; BOYCE, A. N.; SOMASUNDRAM, C. Antioxidant activity, phenolic and flavonoid contents in the leaves of different varieties of sweet potato (*Ipomoea batatas*). **Australian Journal of Crop Science**, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 375–380, 2012.

ISHIDA, H. *et al.* Nutritive evaluation on chemical components of leaves, stalks and stems of sweet potatoes (*Ipomoea batatas* poir). **Food Chemistry**, [s. l.], v. 68, n. 3, p. 359–367, 2000.

ISLAM, S. Sweetpotato (*Ipomoea batatas* L.) Leaf: Its Potential Effect on Human Health and Nutrition. **Journal of Food Science**, [s. l.], v. 71, n. 2, p. 13–21, 2006.

KURATA, R. *et al.* Growth Suppression of Human Cancer Cells by Polyphenolics from Sweetpotato (*Ipomoea batatas* L.) Leaves. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 55, n. 1, p. 185–190, 2007.

LI, X. *et al.* Determination of tea polyphenols content by infrared spectroscopy coupled with iPLS and random frog techniques. **Computers and Electronics in Agriculture**, [s. l.], v. 112, p. 28–35, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compag.2015.01.005>.

MA, X. *et al.* Phenolic compounds and antioxidant activities of tea-type infusions processed from sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides*) leaves. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 272, n. April 2018, p. 1–11, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.006>.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. **Sensory evaluation techniques**. 4th. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

NAVEED, M. *et al.* Chlorogenic acid (CGA): A pharmacological review and call for further research. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, [s. l.], v. 97, n. October 2017, p. 67–74, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2017.10.064>.

OH, J. *et al.* Antioxidant and antimicrobial activities of various leafy herbal teas. **Food Control**, [s. l.], v. 31, n. 2, p. 403–409, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.10.021>.

PINTO, S. Tea: A new perspective on health benefits. **Food Research International**, [s. l.], v. 53, p. 558–567, 2013.

PUNYASIRI, P. A. N. *et al.* New Sample Preparation Method for Quantification of Phenolic Compounds of Tea (*Camellia sinensis* L. Kuntze): A Polyphenol Rich Plant. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, [s. l.], v. 2015, 2015.

SANLIER, N.; GOKCEN, B. B.; ALTUĞ, M. Tea consumption and disease correlations. **Trends in Food Science and Technology**, [s. l.], v. 78, n. November 2017, p. 95–106, 2018.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagent. **American Journal of Enology and Viticulture**, [s. l.], v. 16, p. 144–158, 1965.

SISTEMA IBGE DE RECUPERAÇÃO AUTOMÁTICA (SIDRA). **Produção Agrícola Municipal**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1612>. Acesso em: 12 fev. 2022.

SUN, H. *et al.* Sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) leaves as nutritional and functional foods. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 156, p. 380–389, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.01.079>.

TAIRA, J. *et al.* Mineral determination and anti-LDL oxidation activity of sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) leaves. **Journal of Food Composition and Analysis**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 117–125, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfca.2012.10.007>.

TEASHOP. **Infusions**. [S. l.], 2019. Disponível em: <https://www.teashop.com.br/>. Acesso em: 25 jul. 2019.

TRUONG, V. D. *et al.* Phenolic Acid Content and Composition in Leaves and Roots of Common Commercial Sweetpotato (*Ipomea batatas* L.) Cultivars in the United States. **Journal of Food Science**, [s. l.], v. 72, n. 6, p. 343–349, 2007.

WANG, J. Q. *et al.* Effects of baking treatment on the sensory quality and physicochemical properties of green tea with different processing methods. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 380, n. August 2021, p. 132217, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132217>.

WANG, Jiahua *et al.* Enhanced cross-category models for predicting the total polyphenols, caffeine and free amino acids contents in Chinese tea using NIR spectroscopy. **LWT - Food Science and Technology**, [s. l.], v. 96, n. May, p. 90–97, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.05.012>.

WANG, Z. *et al.* Pegylated azelaic acid: Synthesis, tyrosinase inhibitory activity, antibacterial activity and cytotoxic studies. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1224, p. 129234, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129234>.

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**, [s. l.], 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139029>.

XU, N., CHEN, Z. M. Green tea, black tea and semi-fermented tea. *In*: TEA: BIOACTIVITY AND THERAPEUTIC POTENTIAL. MEDICINAL AND AROMATIC PLANTS - INDUSTRIAL PROFILES. London: Taylor and Francis, 2002. p. 35–55.

YI, J. *et al.* Physicochemical and functional characterisation of pectin from margarita sweet potato leaves. **Food Chemistry**, [s. l.], p. 132684, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132684>.

ZENEBON, O.; PASCUET, N. S.; TIGLEA, P. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4ªed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008-. ISSN 1098-6596.

Capítulo 6 – Kombucha fermentation of sweet potato (*Ipomoea batatas*) leaves: Blending effect on chemical composition and phenolic profile

ABSTRACT⁴

Kombucha is the fastest-growing product in the functional beverage market and one of the world's most popular low-alcoholic fermented beverages. Although black and green tea remains the traditional substrates for kombucha preparation, newer sources, such as sweet potato leaves' tea, can be used to its production. Despite the big Brazilian sweet potato production, the leaves – which have a high content of polyphenols – are generally discarded. This work aims to evaluate the potential of using this residual raw material to produce sweet potato leaves' tea and kombucha and analyze its chemical composition. The highest concentration of acetic acid was produced in the kombucha with 100% green tea, decreasing as the sweet potato tea content in the blend increased. In contrast, ethanol was produced at higher concentrations in blends with higher sweet potato leaves' tea levels. Results show that a blend of up to 75% of sweet potato leaves' tea in green tea can be used and still match the phenolic content of the kombuchas available on the market. The sweet potato leaves' tea and kombucha phenolic profile performed by LC-MS consisted of: quinic, chlorogenic, dicaffeoylquinic, caffeic, and azelaic acids; rutin, and a compound derived from quercetin. These compounds present several health benefits, suggesting that producing tea and kombucha from sweet potato leaves is an excellent opportunity to add value to this material.

Keywords: sweet potato leaves' tea, kombucha, blending, HPLC, phenolic compounds.

⁴ Os Capítulos 5 e 6 foram referência para artigo científico compilado.

6.1 Introduction

Kombucha is a millenarian drink of Chinese origin, traditionally produced from the fermentation of green or black tea by a biofilm called SCOBY (Symbiotic Culture of Bacteria and Yeast), which is formed from a symbiosis of acetic and lactic acid bacteria, and osmophilic yeasts inserted into a cellulose network (JAYABALAN *et al.*, 2014). Under aerobic conditions, kombucha symbiosis can convert a very simple substrate (sucrose and black or green tea), over 7–10 days into a slightly carbonated, mildly sour, and refreshing beverage (MALBAŠA *et al.*, 2011).

Kombucha is reportedly the fastest-growing product in the functional beverage market (TROTINO, 2017) and one of the world's most popular low-alcoholic fermented beverages (BASCHALI *et al.*, 2017). The global kombucha market stood at USD 1.84 billion in 2019 and is projected to reach USD 10.45 billion by 2027, exhibiting a CAGR (Compound Annual Growth Rate) of 23.2% during the forecast period (FORTUNE BUSINESS INSIGHTS, 2020). Strong demand for kombucha drinks coupled with considerable economic growth in countries such as Brazil, Venezuela, and Argentina is anticipated to boost demand in the region in the future (ZION MARKET RESEARCH, 2017).

Kombucha consumption has been growing due to the marketing promoted by the manufacturers, which reinforces the potential health benefits of the beverage (KAPP; SUMNER, 2019; WATAWANA *et al.*, 2015). Some of these benefits have already been proven in animal studies, such as treatment and prevention of diabetes, reduction of cholesterol and triglyceride levels (HOSSEINI *et al.*, 2016), hepatoprotection (HYUN *et al.*, 2016), and oxidative stress control (LOBO; CHANDRASEKHAR SAGAR; SHENOY, 2017). Kombucha is composed of substances with bioactive properties, emphasizing phenolic compounds. These represent the main group of antioxidants present in kombucha and are responsible for the drink's health benefits. Among the phenolic compounds in kombucha, flavonoids, especially catechins, are the main ones (JAYABALAN; MARIMUTHU; SWAMINATHAN, 2007). However, the beverage still presents other important compounds such as glucuronic acid and acetic acid. Glucuronic acid has detoxification properties and liver protection (HYUN *et al.*, 2016), and acetic acid has antimicrobial activity (LEAL *et al.*, 2018).

Although black and green tea remains the traditional substrates for kombucha preparation, newer plant sources have also been proposed for their applicability. If the SCOBY growth is not inhibited by the constituents and metabolites formed are in parity with the stimulating health effects of tea kombucha, any edible plant extract mixed with the right amount of sugar can be used for preparing kombucha drink (DUTTA; PAUL, 2019). Other substrates can be used instead of tea, such as fruit drinks, wine, milk, and herbal teas (ČETOJEVIĆ-SIMIN *et al.*, 2012). Some of these new substrates have been shown to stimulate better kombucha fermentation than the original kombucha tea (VITAS *et al.*, 2013).

A well-known food with functional properties is sweet potato (*Ipomoea batatas*) (WANG; NIE; ZHU, 2016), which contains functional components such as polyphenols, carotenoids, polysaccharides, dietary fiber, and proteins/peptides (ALBUQUERQUE;

SAMPAIO; DE SOUZA, 2019). The Brazilian production of sweet potatoes is the 15th in the world ranking, with a production of 847,896 tons in 2020 (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO), 2022), obtained in 59,790 hectares and an average yield of 14,255 kg.ha⁻¹. Among the Brazilian sweet potato producing regions, the South region stands out with an annual production of 210,705 tons, which corresponds to 24.85% of the national production, with emphasis on the Rio Grande do Sul, responsible for 15.76% of the country's production (SISTEMA IBGE DE RECUPERAÇÃO AUTOMÁTICA (SIDRA), 2022).

Sweet potato leaves are the above ground parts of sweet potato and have a high nutritional and functional value (ISLAM *et al.*, 2002; SUN *et al.*, 2014a). It has been reported that the content of polyphenols in sweet potato leaves was much higher than that in the whole root, flesh tissue, and peel of sweet potato, as well as other most common commercial vegetables (TRUONG *et al.*, 2007), reaching 2.73%–12.46% (dry weight) (SUN *et al.*, 2014b). Sweet potato leaves can be harvested several times during the year, and their yields are much higher than those of green leafy vegetables (AN; FRANKOW-LINDBERG; ERIK, 2003). Furthermore, compared with green leafy vegetables, sweet potato leaves are more tolerant of diseases, pests, and high moisture conditions (TAIRA *et al.*, 2013).

Sweet potato leaves can be used to make herbal tea. By blending different teas and herbal infusion, it is possible to achieve an endless variety of kombucha brews, each slightly different in taste, body, aroma, and nutrients (CRUM; LAGORY, 2016). The chemical composition of kombucha varies considerably according to the parameters established during the fermentation and the type of material used (REZENDE *et al.*, 2020), so it may be interesting to use raw materials with functional properties to produce kombucha. No researches using sweet potato leaves' tea for producing kombucha were found. Hence, the objective of this work is to produce kombucha with different blends of green tea and sweet potato leaves' tea, as well as to analyze the effect of blending on chemical composition and phenolic profile of kombucha.

6.2 Material and Methods

The experimental procedures were performed at the *Laboratório de Controle e Integração de Processos* (LACIP) of the Chemical Engineering Department from the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brazil.

All experiments and analyses were performed in triplicate.

6.2.1 Material

Reagents

The following reagents were used in the experiments: 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) from Sigma-Aldrich, absolute ethyl alcohol P.A. from Synth; acetonitrile gradient grade for liquid chromatography from Merck; gallic acid P.A. from Êxodo Científica; glacial acetic acid 99.8% P.A. and formic acid P.A. from Neon; anhydrous dextrose P.A., sucrose

P.A., and glycerin P.A. from Dinâmica Química Contemporânea Ltda; Folin-Ciocalteu reagent from Dinâmica, D-fructose (levulose) from Vetec Química Fina; caffeine and neochlorogenic acid from Sigma-Aldrich.

Ingredients

Commercial green (*Camellia sinensis*) tea, mineral water, and crystal sugar were acquired in a local market. SCOBY and kombucha starter liquid were purchased from a local kombucha company.

Sweet potato leaves

The sweet potato leaves used come from three different cultivars: *BRS Cuia*, *BRS Rubissol*, and *BRS Amélia*. The harvest period was from November to December 2019, in the city General Câmara, Rio Grande do Sul, Brazil. The leaves were picked at random places and donated by local farmers. The samples of the three cultivars were mixed and stored under refrigeration until processed into tea.

Commercial kombuchas

For comparison purposes, commercial kombuchas of two different brands were acquired in a local market.

6.2.2 Sweet potato leaves' tea

The sweet potato leaves' tea manufacturing process was based on the conventional production method of green tea, which is carried out in four stages: a selection of fresh green leaves, fixing, rolling, and drying. The fresh green leaves of sweet potato were manually selected and washed for removing impurities. Then fixation was performed by steaming at 100°C for 45 seconds. This step was performed in order to deactivate enzymes in leaf shoots to prevent oxidation and fermentation, to maintain the green color, and to preserve the aromas and volatile oils of leaves (GAYLARD, 2016; XU, N., CHEN, 2002). Following fixing, leaves are rolled in order to disrupt their cell walls, release leaf moisture, and shape the final product (XU, N., CHEN, 2002). The rupture of the cell wall of the leaves brings the aromatic compounds to the surface of the teas (GAYLARD, 2016). The rolled leaves were then placed in trays and taken to oven drying at 80°C until constant weight (ZENEON; PASCUET; TIGLEA, 2008-). After drying, the dried leaves were crushed into standard particle size and stored in a dark and low humidity environment at room temperature.

6.2.3 Kombucha production process

Green tea and sweet potato leaves' tea were used as raw material for the infusion in five different blends: 0, 25, 50, 75, and 100% of each tea, totaling 2.5g (Table 1).

Table 1: Blends of green tea and sweet potato leaves' tea for kombucha production.

Sample	Blend	Sweet potato leaves' tea (g)	Green tea (g)
1	0% sweet potato leaves' tea (100% green tea)	0.000	2.500
2	25% sweet potato leaves' tea + 75% green tea	0.625	1.875
3	50% sweet potato leaves' tea + 50% green tea	1.250	1.250
4	75% sweet potato leaves' tea + 25% green tea	1.875	0.625
5	100% sweet potato leaves' tea (0% green tea)	2.500	0.000

The kombucha production process is shown in Figure 1. 500 mL of mineral water at 90°C was added to each tea blend. After 10 minutes of infusion, leaves were removed by filtration. 25 g of crystal sugar was added to the hot tea and dissolved by manual stirring. After cooling to room temperature, the sugared tea is inoculated with SCOBY. The growth of undesirable microorganisms is inhibited by the addition of 75 mL of previously fermented kombucha (starter liquid), thus lowering the pH. The glass container is covered with a paper towel to keep insects away, especially *Drosophila* fruit flies (JAYABALAN *et al.*, 2014). The incubation is carried out at 25°C for 7 days. Samples were collected daily for pH measuring, and after filtered with 0.20 µm nylon membrane and frozen for further HPLC analysis. After the 7 days, kombucha is bottled and left at room temperature for 2 days for carbonation. Finally, kombucha bottles are stored in the refrigerator.

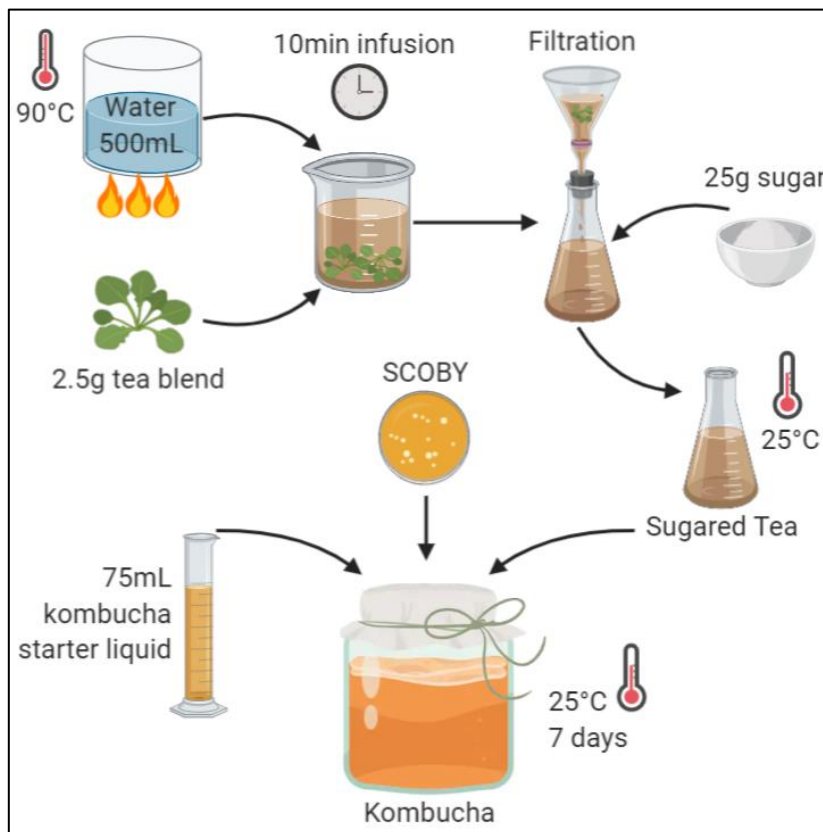


Figure 1: Kombucha production process.

6.2.4 pH

The pH values of the samples were measured using Digimed DM-22 pHmeter.

6.2.5 Determination of total phenolic content (TPC)

Kombucha's total phenolic compounds were determined by the Folin-Ciocalteu spectrophotometric method (SINGLETON; ROSSI, 1965) with slight modifications. A 200 μl kombucha' sample was mixed with 850 μl of ultrapure water and 100 μl of Folin-Ciocalteu 2N reagent. After 3 min of reaction, an aliquot of 850 μl of Na_2CO_3 7% (w.v^{-1}) was added. The mixture was kept in the absence of light at 25°C for 1 h, and the absorbance was read in a UV-visible spectrophotometer (1600A Pró-Análise) at 765 nm. A standard curve of gallic acid with concentrations ranging from 0.5 to 8 mg L^{-1} was used for the quantification of phenolic compounds. Total phenolics content of the kombuchas was expressed as mg gallic acid equivalents (GAE) per gram of sample in dry basis (mg GAE g^{-1} , dry basis).

6.2.6 Determination of antioxidant capacity by 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radicals (DPPH) assay

Kombucha's antioxidant capacity were evaluated by DPPH radical scavenging assay according to Brand-Williams & Berset (1995) with slight modifications. A stock solution of the DPPH radical was prepared in methanol (0.04 g L^{-1}) right before the experiments and

kept in a lightproof bottle. A sample of 2.5 mL of kombucha and 0.1 mL of DPPH solution were mixed and kept in the absence of light for 30 min at 25°C. The resulting absorbance was measured at 517 nm in a UV-visible spectrophotometer (1600A Pró-Análise). Methanol was used as a blank sample. The scavenging percentage was calculated as follows: $100 - [(As - Ab) / Ac] \times 100$, where As is the absorbance of the kombucha sample after 30 min, Ab is the absorbance of the blank sample (methanol), and Ac is the absorbance of the control sample (2.5 mL methanol + 1 mL DPPH). Free radical scavenging capacity of kombucha samples were expressed as IC50 values, i.e., the concentration of sample required to scavenge 50% of the DPPH radical.

6.2.7 High performance liquid chromatography

Before analysis, all samples were filtered with 0.20 µm nylon membrane and frozen.

The determination (external pattern) of sucrose, glucose, fructose, glycerol, acetic acid, and ethanol was performed by high-performance liquid chromatography (HPLC) using Agilent Technologies 1260 Infinity II chromatograph equipped with Agilent Hi-Plex H column, according to methods applied by Ball et al. (2011). Isocratic milli-Q water was used as a mobile phase at a flow rate of 0.6 mL.min⁻¹; the column temperature was 60°C; the detector used was RID (Refractive Index Detector) at 55°C and the volume of sample injected was 20 µL.

Caffeine was determined (external pattern) using Prominence HPLC (Shimadzu) equipped with LC-20AT pumps, CBM-20A communicator, DGU-20ASR degassing unit, SIL-20AHT autoinjector, SPD-M20A DAD detector, CTO-20A oven, and LC Solution software. The column used was Cogent Bidentate C18 2.0™ 120 Å (150 x 2.1 mm, 2.2 µm). The mobile phase was 90% A (water / 0.1% formic acid (v.v⁻¹)) and 10% B (acetonitrile / 0.1% formic acid (v.v⁻¹)) at a flow rate of 0.15 mL.min⁻¹. The sample injection volume was 5 µL and the analyzed wavelength was UV-Vis 273 nm.

Neochlorogenic acid determination (external pattern) was carried out using the equipment Nexera X2 UHPLC (Shimadzu) equipped with quaternary pumps (LC30AD), on-line degasser (DGU-20A3R) and DAD detector (Shimadzu, SPD-M20A). The mobile phase used was 0.4 mL.min⁻¹ at 29 °C, with the mobile phase consisting of water:formic acid (99.5:0.5, v.v⁻¹) (solvent A) and acetonitrile:formic acid (99.5:0.5, v.v⁻¹) (solvent B) in linear gradient. 5 µL sample was injected in a Shim-pack XR-ODS III (50 x 2.0 mm, 1.6 µm) (Shimadzu, Quioto, Japão) column and analyzed at the UV-Vis 325 nm wavelength.

6.2.8 High performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)

The phenolic profile of tea and kombucha was determined by High Performance Liquid Chromatography tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS) in a Nexera X2 UHPLC (Shimadzu, Kyoto, Japan) equipped with quaternary pumps (LC30AD), on-line degasser (DGU-20A3R), and photodiode array detector (DAD) (Shimadzu, SPD-M20A) connected in series to a mass spectrometer with of electrospray ionization (ESI) and quadrupole-time-of-flight analyzer (Impact HD, Bruker Daltonics, Bremen, Germany). The column used was a Shim-pack XR-ODS III (50 x 2.0 mm, 1.6 µm) (Shimadzu, Kyoto, Japan) at 29°C. The mobile

phase consisted of water:formic acid (99.5:0.5, v.v⁻¹) (solvent A) and acetonitrile:formic acid (99.5:0.5, v.v⁻¹) (solvent B) in linear gradient, at a flow rate of 0.4 mL.min⁻¹. The volume of sample injected was 5 µL. The range of scanning was m/z 50 to 1200, negative ionization mode, capillary voltage: 3500 V, drying gas temperature of 200°C and flow of 9 L.min⁻¹, nebulizer gas pressure of 4 bar, MS2 in automatic mode with fragmentation energy ranging from 35 to 50 eV. The phenolic compounds were identified manually according to the elution order in the C18 column, accurate mass, and fragmentation characteristics, compared to available analytical standards and the FoodB mass spectrum base.

6.2.9 Statistical analysis

Statistical analysis was carried out using the software Statistica 64. The results were shown as the means ± SD (standard deviations) and analyzed by One-Way Analysis of Variance (ANOVA) and the Tukey's test. Differences reaching a minimum confidence level of 95% (p<0.05) were considered statistically significant.

6.3 Results and Discussion

6.3.1 pH

pH is one of the most important environmental parameters affecting the fermentation of kombucha because some of the acids formed as acetic and gluconic could be responsible of the biological activities of the resulting beverages. It is also closely related to the microbial growth and the structural changes of the phytochemical compounds which may influence the antioxidant activity (HUR *et al.*, 2014). However, the lowest acceptable pH value should not decrease below 3, which is the one of digestive tract (LONCAR *et al.*, 2006).

The pH variation during the seven days of fermentation was similar for all blends (Figure 2). A rapid decrease of the beverage pH was observed during the first day, dropping from pH=4 to pH=3, which remains practically constant until the end of fermentation. The changes in pH obtained are similar to those found by Velićanski *et al.* (2014) who used lemon balm tea as a substrate for kombucha fermentation. They observed the decrease of pH value from 4.70 to 3.6 in the first two days, achieving a value of pH=3 after seven days of cultivation. The main cause of the pH lowering may be the production of organic acids (such as acetic, glucuronic, and gluconic acids) during the fermentation (JAYABALAN *et al.*, 2014).

6.3.2 Total phenolic content (TPC) and DPPH

The total phenolic content (mg GAE g⁻¹, dry basis) and the antioxidant capacity value expressed as IC50 (µg mL⁻¹) of kombuchas' samples are shown in Table 2.

It is noticed that blends with higher content of green tea results in kombuchas with higher content of phenolic compounds. It is expected since green tea has a high content of phenolic compounds (71.97±3.30 - 170.34±3.25 mg GAE.g⁻¹, dry basis), while sweet potato leaves' tea has a phenolic content of 19.62±0.42 (mg GAE.g⁻¹, dry basis). However,

there was no significant difference between the TPC results of samples 1 ($128.83 \pm 4.97 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), 2 ($129.80 \pm 0.67 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), and 3 ($129.31 \pm 0.17 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), showing that a blend of up to 50% of sweet potato leaves' tea does not interfere with the content of phenolic compounds in kombucha. Also, the results of samples 1, 2, 3, and 4 showed no significant difference concerning the commercial kombucha of the two brands evaluated, suggesting that a blend of up to 75% of sweet potato leaves' tea can be used and still match the phenolic content of the kombuchas available on the market.

Concerning the antioxidant capacity, the higher the percentage of green tea in the blend, the greater the antioxidant capacity of kombucha. Samples 1 and 2 showed no significant difference, suggesting that a blend of up to 25% of sweet potato leaves' tea does not interfere with the antioxidant capacity of the kombucha. It was also expected since green tea has a much higher value of antioxidant capacity ($4.99 \pm 0.19 - 10.71 \pm 0.22 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) than sweet potato leaves' tea ($153.98 \pm 1.10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$). The commercial kombucha brand A showed the highest result of antioxidant capacity ($0.17 \pm 0.01 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), followed by samples 1 ($0.59 \pm 0.01 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) and 2 ($0.71 \pm 0.03 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$). Sample 2 showed no significant difference to the commercial kombucha brand B ($1.00 \pm 0.03 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$). Therefore, a blend of up to 25% of sweet potato leaves' tea is in line with the antioxidant capacity of the available kombuchas.

Table 2: Total phenolic compounds content ($\text{mg GAE} \cdot \text{g}^{-1}$, dry basis) and antioxidant capacity DPPH IC50 ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) of kombuchas' samples

Sample	Blend	Total phenolic content* ($\text{mg GAE} \cdot \text{g}^{-1}$, dry basis)	IC50* ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)
1	Kombucha 0% sweet potato leaves' tea (100% green tea)	$128.83^c \pm 4.97$	$0.59^b \pm 0.01$
2	Kombucha 25% sweet potato leaves' tea + 75% green tea	$129.80^c \pm 0.67$	$0.71^{bc} \pm 0.03$
3	Kombucha 50% sweet potato leaves' tea + 50% green tea	$129.31^c \pm 0.17$	$2.13^d \pm 0.04$
4	Kombucha 75% sweet potato leaves' tea + 25% green tea	$118.34^b \pm 2.31$	$5.84^e \pm 0.04$
5	Kombucha 100% sweet potato leaves' tea (0% green tea)	$96.11^a \pm 1.87$	$14.53^f \pm 0.37$
6	Kombucha Brand A	$127.37^c \pm 4.48$	$0.17^a \pm 0.01$
7	Kombucha Brand B	$124.46^{bc} \pm 1.27$	$1.00^c \pm 0.03$

*Mean values that do not share the same letter in each column are significantly different, according to the Tukey test with 95 % confidence ($p < 0.05$)

6.3.3 High-performance liquid chromatography (HPLC)

The results of the HPLC analysis of the effect of tea blending on the chemical composition of kombucha are shown in Figure 2. For all blends, there is a decrease in the sugar content over the seven days of fermentation. It is also possible to notice that the

consumption of sugars is more accentuated in blends with a higher content of sweet potato leaves' tea; whereas in the blend with 100% green tea there are more residual sugars at the end of the fermentation. Sugar concentrations can differ from one fermentation to another, which indicates that the metabolic pathway does not always occur in the same way (CHEN; LIU, 2000).

As the yeast breaks down the sugar, the bacteria utilize the glucose as energy to spin nanofibers of cellulose, constructing the new layer of SCOBY over the top of the brew. Once the new SCOBY completely covers the surface of the brewing vessel, oxygen levels decrease, causing the yeast to switch from respiration to fermentation. Now they begin to produce carbon dioxide and ethanol, which the bacteria use to synthesize the acids that give kombucha its sour flavor and contribute to its health benefits (CRUM; LAGORY, 2016).

During the kombucha fermentation, the concentrations of ethanol and acetic acid both increased, from 0 to 0.74-2.1% v.v⁻¹ and from 0 to 6.35-8.47 g.L⁻¹, respectively (Figure 2). According to Brazilian law, as the alcoholic strength is above 0.6% v.v⁻¹, all the produced kombuchas are classified as alcoholic kombucha. The highest concentration of acetic acid was produced in the kombucha with 100% green tea, decreasing as the sweet potato tea content in the blend increased. In contrast, ethanol was produced at higher concentrations in blends with higher sweet potato leaves' tea levels. In effect, acetic acid bacteria use ethanol to produce acetic acid, which is the main product of kombucha fermentation. So, it makes sense that in blends with more ethanol, there is less acetic acid and vice-versa. The results suggest acetic bacteria develop better in blends with more green tea, thus producing more acetic acid. Jayabalan et al. (2007) observed the increasing production of acetic acid through the kombucha fermentation until a maximum of 9.5 g/L after 15 days. Thus, even though blends with more sweet potato leaves' tea produce less acetic acid, the result achieved in seven days is satisfactory and shows that sweet potato leaves' tea can be used in kombucha production.

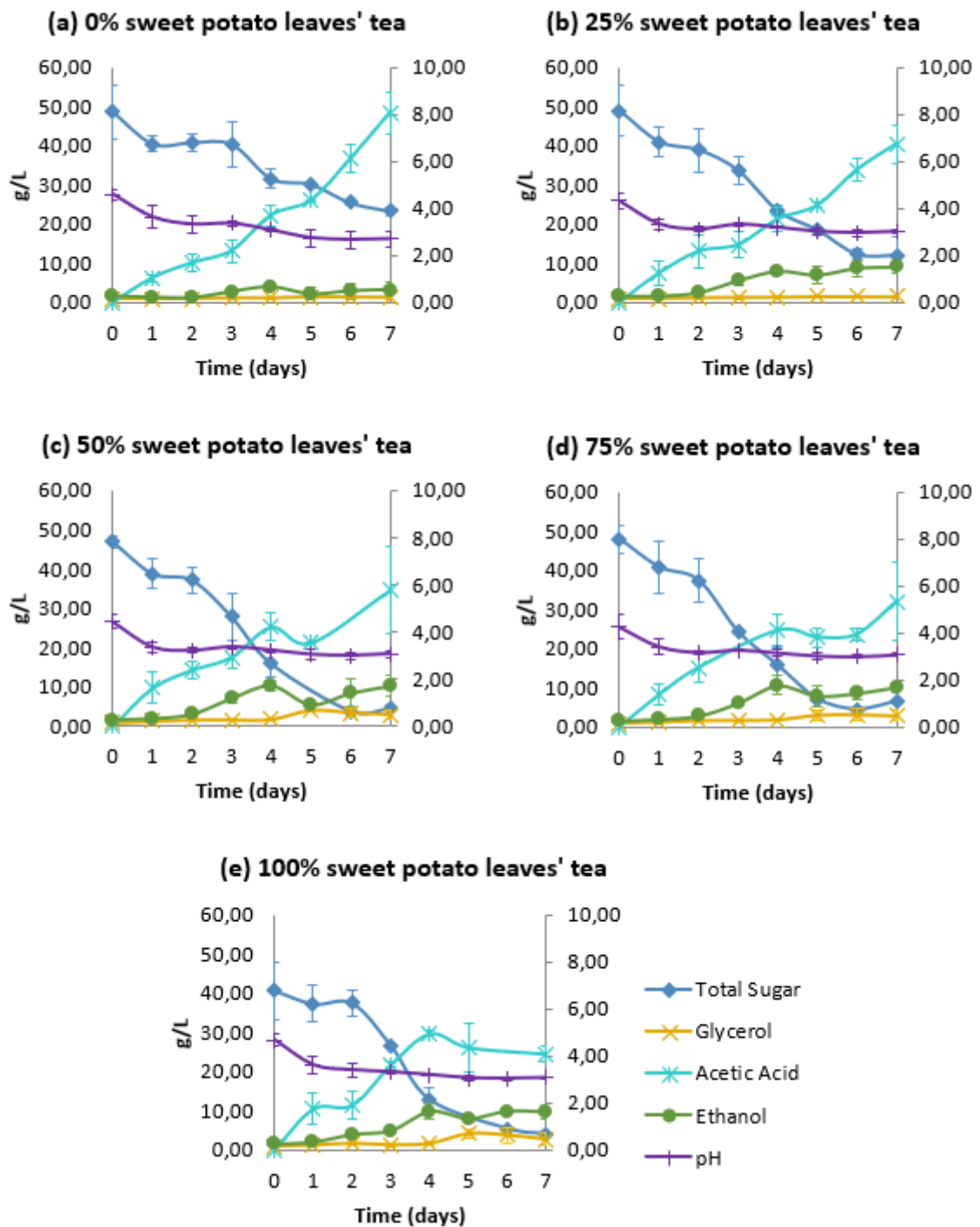


Figure 2: Effects of kombucha fermentation of different blends of sweet potato leaves' tea and green tea on pH (right axis); total sugars (sucrose, glucose, and fructose) (left axis), glycerol, acetic acid, and ethanol (%v.v⁻¹) (right axis) concentrations.

Caffeine and chlorogenic acid were determined for sweet potato leaves' tea and kombucha samples. Caffeine was determined by HPLC-DAD at the wavelength of 273 nm. Results are shown in Table 3. The caffeine result for the sweet potato leaves' tea was below the detection limit of the equipment. For the kombucha with 100% sweet potato leaves' tea, the result was $17.33 \pm 0.01 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ of caffeine, which comes from the SCOBY,

as it was grown in green tea, and from the starter liquid, which is a green tea kombucha. Barbosa et al. (2020) reported a concentration of caffeine in black tea kombucha of $177.37 \pm 1.09 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, which is much higher than the result for the kombucha with 100% sweet potato leaves' tea. Caffeine consumption may exacerbate health conditions such as anxiety, insomnia, incontinence, tachycardia, and stomach upset (TEMPLE *et al.*, 2017). Therefore, beverages without caffeine or low caffeine content, such as those produced in this work, are desirable for daily consumption and can be consumed by people of all ages without harming human health.

By UHPLC at the wavelength of 325 nm it was possible to detect three isomers of chlorogenic acid at the following retention times: 2.40 min (chlorogenic acid isomer), 2.66 min (chlorogenic acid), and 3.36 min (dicafeoylquinic acid). These results were added and are shown in Table 3. The sweet potato leaves' tea and the kombucha with 100% sweet potato leaves' tea presented a content of 16.37 ± 0.07 and $8.02 \pm 0.12 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ of chlorogenic acid, respectively. La Torre et al. (2021) reported that the concentration of chlorogenic acid in black tea kombucha was $29.60 \pm 0.03 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ and that this value was maintained unchanged during 30 days of fermentation. Chlorogenic acid is one of the most abundant, highly functional polyphenolic compounds in the human diet, and it is associated with a lower risk of metabolic syndromes and chronic diseases (LU *et al.*, 2020). Thus, chlorogenic acid is a desirable compound in beverages such as tea and kombucha.

Table 3: Quantification of caffeine ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) and chlorogenic acid ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) of sweet potato leaves' tea and kombucha samples

Sample	Caffeine ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Chlorogenic acid ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
Sweet potato leaves' tea	ND*	$16.37^b \pm 0.07$
Kombucha 100% sweet potato leaves' tea	$17.33^a \pm 0.01$	$8.02^a \pm 0.12$

*ND = not detected.

6.3.4 High performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)

Twelve phenolic compounds were found in the sweet potato leaves' tea and kombucha with 100% sweet potato leaves' tea by LC-MS/MS. The assignment information for the compounds is shown in Figure 3 and listed in Table 4. The qualitative profile consisted mainly of the phenolic acids quinic acid, chlorogenic acid, chlorogenic acid isomer, dicafeoylquinic acid, caffeic acid, and azelaic acid; the flavonoids rutin and a compound derived from quercetin; and three unidentified compounds. Luo et al. (2021) identified most of these compounds in ethanol-extracted sweet potato leaves' samples, except for azelaic acid.

Azelaic acid is a naturally occurring, straight-chain saturated carboxylic acid commonly used to treat acne, melanoma, rosacea, and cutaneous hyperpigmentation disorders (WANG *et al.*, 2021). Chlorogenic acid (CGA, 3-CQA) is the most abundant isomer among

caffeoylquinic acid isomers (3-, 4-, and 5-CQA). It is one of the most available acids among phenolic acid compounds, naturally found in teas. CGA is an important and biologically active dietary polyphenol, playing several important and therapeutic roles such as antioxidant activity, antibacterial, hepatoprotective, cardioprotective, anti-inflammatory, antipyretic, neuroprotective, anti-obesity, antiviral, anti-microbial, anti-hypertension, free radicals scavenger, and a central nervous system stimulator (NAVEED *et al.*, 2018). Quercetin and quercetin glycoside (rutin), both polyphenolic flavonoids, stick out among the natural products with various biological properties that include antioxidant, anti-inflammatory, and anticarcinogenic activities (GHANBARI-MOVAHED *et al.*, 2022).

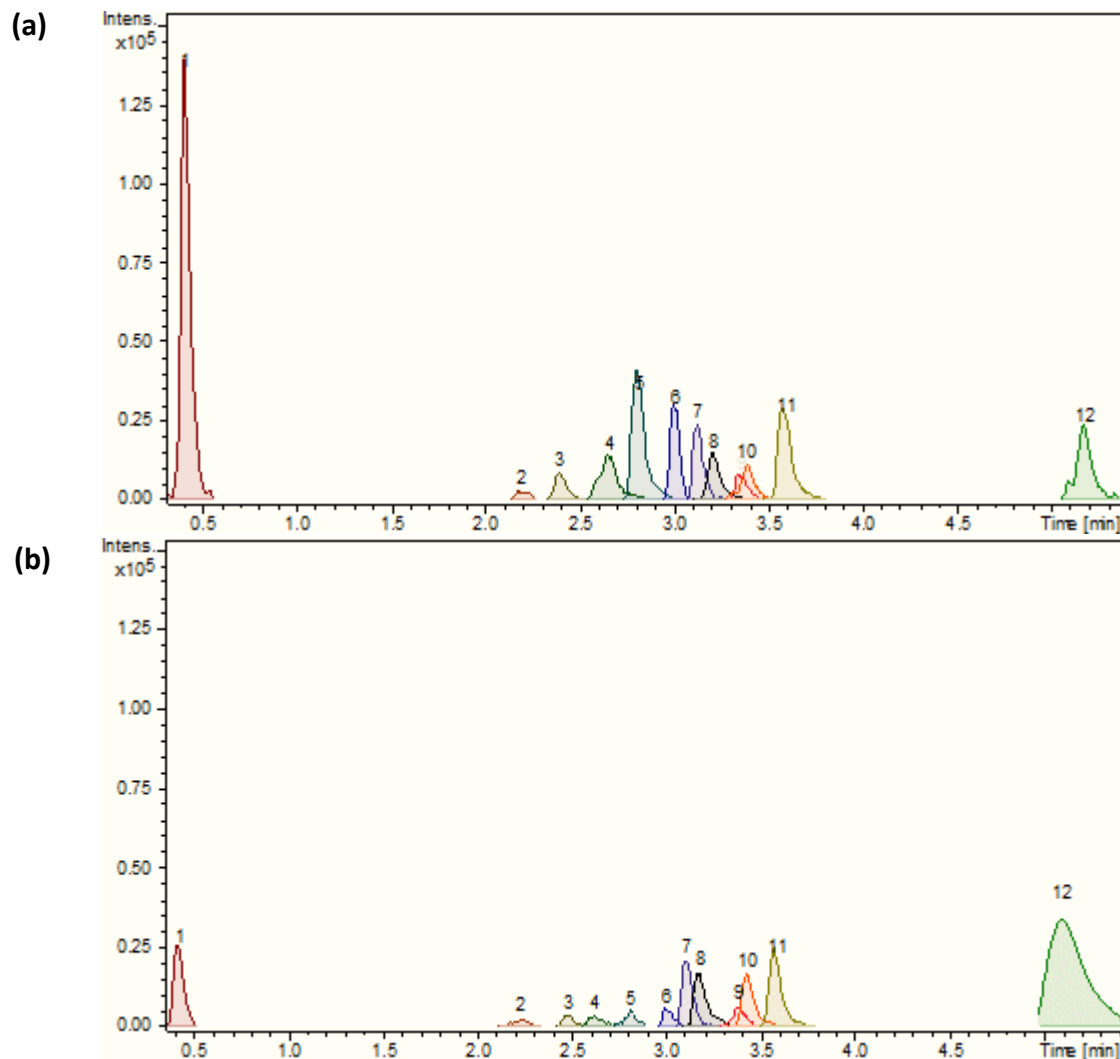


Figure 3: Ion chromatogram of sweet potato leaves' tea (a) and kombucha with 100% sweet potato leaves' tea (b)

Table 4: Chromatographic and spectroscopic characteristics obtained by LC-MS/MS in aqueous extract of sweet potato leaves' tea and kombucha

#	Compound	Rt (min)	Experimental m/z [M - H] ⁻	Formula	Theoretical m/z [M - H] ⁻	Fragments	Occurrence Tea/Kombucha ¹
1	Quinic acid ³	0.43	191.0559	C ₇ H ₁₂ O ₆	191.0561	127.0402 173.0453 111.0451	+/+
2	Not identified	2.20	359.0988	C ₁₅ H ₂₀ O ₁₀	359.0984	-	+/+
3	Chlorogenic acid isomer ²	2.40	353.0876	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353.0878	191.0566 179.0344 135.0417	+/+
4	Chlorogenic acid ²	2.66	353.0880 ¹	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	353.0878	191.0566 179.0344 135.0417	+/+
5	Caffeic acid ²	2.83	179.0348	C ₉ H ₈ O ₄	179.0350	135.0453	+/+
6	Not identified	3.01	497.3348	C ₂₄ H ₅₀ O ₁₀	497.3331	451.3282 433.3209 225.1605	+/+
7	Rutin ²	3.12	609.1465	C ₁₇ H ₃₀ O ₁₆	609.1461	-	+/+
8	Compound derived from quercetin ³	3.21	463.0882	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₂	463.0882	301.0366	+/+
9	Dicaffeoylquinic acid ³	3.36	515.1198	C ₂₅ H ₄₂ O ₁₂	515.1195	353.0885 191.0558 179.0346 135.0454	+/+
10	Compound derived from quercetin ³	3.39	447.0931	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	447.0933	301.0366	+/+
11	Azelaic acid ³	3.60	187.097	C ₉ H ₁₆ O ₄	187.0976	169.0870 125.0973	+/+
12	Not identified	5.17	293.1758	C ₁₇ H ₂₆ O ₄	293.1758	207.1389 223.1101	+/+

Rt= retention time (minutes); m/z = mass-to-charge ratio.

¹ The sign (+) indicates presence and the signal (-) indicates absence

² Confirmed with external pattern.

³ Confirmed by the fragmentation profile

6.4 Conclusions

The proposal to produce kombucha using sweet potato leaves' tea blended with green tea was achieved. Kombucha, green tea, and sweet potato leaves' tea were used as raw materials for the infusion in five different blends. The highest concentration of acetic acid was produced in the kombucha with 100% green tea, decreasing as the sweet potato tea content in the blend increased. In contrast, ethanol was produced at higher concentrations in blends with higher sweet potato leaves' tea levels. Blends with higher content of green tea results in kombuchas with higher phenolic compounds and higher antioxidant capacity. However, results suggest that a blend of up to 75% of sweet potato leaves' tea can be used and still match the phenolic content of the kombuchas available on the market. By LC-MS/MS was possible to identify 12 compounds in the sweet potato leaves' tea and kombucha - the phenolic acids: quinic acid, chlorogenic acid, chlorogenic acid isomer, dicaffeoylquinic acid, caffeic acid, and azelaic acid; the flavonoids: rutin and a compound derived from quercetin; and three unidentified compounds. These identified compounds have several health benefits. Therefore, producing tea and kombucha is an excellent opportunity to valorize the underutilized sweet potato leaves and reduce agricultural waste. For future work, it is suggested to evaluate the potential of using sweet potato leaves as raw material for the pyrolysis process.

6.5 References

- ALBUQUERQUE, T. M. R. de; SAMPAIO, K. B.; DE SOUZA, E. L. Sweet potato roots: Unrevealing an old food as a source of health promoting bioactive compounds – A review. **Trends in Food Science and Technology**, [s. l.], v. 85, n. June 2018, p. 277–286, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.11.006>.
- AN, L. Van; FRANKOW-LINDBERG, B. E.; ERIK, J. Effect of harvesting interval and defoliation on yield and chemical composition of leaves, stems and tubers of sweet potato (*Ipomoea batatas* L. (Lam.)) plant parts. **Field Crops Research**, [s. l.], v. 82, n. 1, p. 49–58, 2003.
- BALL, S. *et al.* Analysis of carbohydrates, alcohols, and organic acids by ion-exchange chromatography - Agilent Hi-Plex Columns Applications Compendium. *In:* , 2011. **Anais [...]**. [S. l.]: Agilent Technologies, 2011.
- BARBOSA, C. D. *et al.* Data fusion of UPLC data, NIR spectra and physicochemical parameters with chemometrics as an alternative to evaluating kombucha fermentation. **Lwt**, [s. l.], v. 133, n. January, 2020.
- BASCHALI, A. *et al.* Traditional low-alcoholic and non-alcoholic fermented beverages consumed in European countries: a neglected food group. **Nutrition Research Reviews**, [s. l.], v. 30, n. 01, p. 1–24, 2017.
- BRAND-WILLIAMS, M. E. C.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, [s. l.], v. 28, n. 1, p. 25–30, 1995.

- ČETOJEVIĆ-SIMIN, D. D. *et al.* **Bioactivity of Lemon Balm Kombucha**. [S. l.: s. n.], 2012.
- CHEN, C.; LIU, B. Y. Changes in major components of tea fungus metabolites during prolonged fermentation. **Journal of Applied Microbiology**, [s. l.], v. 89, n. 5, p. 834–839, 2000.
- CRUM, H.; LAGORY, A. **The Big Book of Kombucha: Brewing, Flavoring, and Enjoying the Health Benefits of Fermented Tea**. [S. l.]: Storey Publishing, LLC, 2016.
- DUTTA, H.; PAUL, S. K. **Kombucha Drink: Production, Quality, and Safety Aspects**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2019. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815260-7.00008-0>.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **FAOSTAT - Countries by commodity**. [S. l.], 2022. Disponível em: https://www.fao.org/faostat/en/#rankings/countries_by_commodity. Acesso em: 12 fev. 2022.
- FORTUNE BUSINESS INSIGHTS. **Market Research Report - Kombucha Market**. [S. l.: s. n.], 2020. Disponível em: <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/kombucha-market-100230>.
- GAYLARD, L. **O livro do chá: história, espécies e variedades, indicadores de qualidade, técnicas de preparo, chás pelo mundo, utensílios, receitas**. São Paulo: PUBLIFOLHA, 2016.
- GHANBARI-MOVAHED, M. *et al.* Quercetin- and rutin-based nano-formulations for cancer treatment: A systematic review of improved efficacy and molecular mechanisms. **Phytomedicine**, [s. l.], v. 97, n. December 2021, p. 153909, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2021.153909>.
- HOSSEINI, S. A. *et al.* A comparative study of the effect of Kombucha prepared from green and black teas on the level of blood glucose and lipid profile of diabetic rats. **International Journal of Pharmaceutical Research & Allied Sciences**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 93–102, 2016.
- HUR, S. J. *et al.* Effect of fermentation on the antioxidant activity in plant-based foods. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 160, p. 346–356, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.03.112>.
- HYUN, J. *et al.* Kombucha tea prevents obese mice from developing hepatic steatosis and liver damage. **Food Science and Biotechnology**, [s. l.], v. 25, n. 3, p. 861–866, 2016.
- ISLAM, M. S. *et al.* Identification and Characterization of Foliar Polyphenolic Composition in Sweetpotato (*Ipomoea batatas* L.) Genotypes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 50, n. 13, p. 3718–3722, 2002.
- JAYABALAN, R. *et al.* A review on kombucha tea-microbiology, composition, fermentation, beneficial effects, toxicity, and tea fungus. **Comprehensive Reviews in Food Science and**

Food Safety, [s. l.], v. 13, n. 4, p. 538–550, 2014.

JAYABALAN, R.; MARIMUTHU, S.; SWAMINATHAN, K. Changes in content of organic acids and tea polyphenols during kombucha tea fermentation. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 102, n. 1, p. 392–398, 2007.

KAPP, J. M.; SUMNER, W. Kombucha: a systematic review of the empirical evidence of human health benefit. **Annals of Epidemiology**, [s. l.], v. 30, p. 66–70, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.annepidem.2018.11.001>.

LA TORRE, C. *et al.* Effects of long-term storage on radical scavenging properties and phenolic content of kombucha from black tea. **Molecules**, [s. l.], v. 26, n. 18, p. 1–14, 2021.

LEAL, J. M. *et al.* A review on health benefits of kombucha nutritional compounds and metabolites. **CYTA - Journal of Food**, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 390–399, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/19476337.2017.1410499>.

LOBO, R. O.; CHANDRASEKHAR SAGAR, B. K.; SHENOY, C. K. Bio-tea prevents membrane destabilization during Isoproterenol-induced myocardial injury. **Journal of Microscopy and Ultrastructure**, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 146, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmau.2016.09.001>.

LONCAR, E. *et al.* Influence of working conditions upon Kombucha conducted fermentation of black tea. **Food and Bioproducts Processing**, [s. l.], v. 84, n. 3 C, p. 186–192, 2006.

LU, H. *et al.* Chlorogenic acid: A comprehensive review of the dietary sources, processing effects, bioavailability, beneficial properties, mechanisms of action, and future directions. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, [s. l.], v. 19, n. 6, p. 3130–3158, 2020.

LUO, D.; MU, T.; SUN, H. Profiling of phenolic acids and flavonoids in sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) leaves and evaluation of their anti-oxidant and hypoglycemic activities. **Food Bioscience**, [s. l.], v. 39, 2021.

MALBAŠA, R. V. *et al.* Influence of starter cultures on the antioxidant activity of kombucha beverage. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 127, n. 4, p. 1727–1731, 2011.

NAVEED, M. *et al.* Chlorogenic acid (CGA): A pharmacological review and call for further research. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, [s. l.], v. 97, n. October 2017, p. 67–74, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2017.10.064>.

REZENDE, R. *et al.* Kombuchas from green and black teas have different phenolic profile , which impacts their antioxidant capacities, antibacterial and antiproliferative activities. **Food Research International**, [s. l.], v. 128, n. November 2019, p. 108782, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108782>.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagent. **American Journal of Enology and Viticulture**, [s. l.], v. 16, p. 144–158, 1965.

SISTEMA IBGE DE RECUPERAÇÃO AUTOMÁTICA (SIDRA). **Produção Agrícola Municipal**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1612>. Acesso em: 12 fev. 2022.

SUN, H. *et al.* Sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) leaves as nutritional and functional foods. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 156, p. 380–389, 2014a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.01.079>.

SUN, H. *et al.* Sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) leaves as nutritional and functional foods. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 156, p. 380–389, 2014b.

TAIRA, J. *et al.* Mineral determination and anti-LDL oxidation activity of sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) leaves. **Journal of Food Composition and Analysis**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 117–125, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfca.2012.10.007>.

TEMPLE, J. L. *et al.* The Safety of Ingested Caffeine: A Comprehensive Review. **Frontiers in Psychiatry**, [s. l.], v. 8, n. May, p. 1–19, 2017.

TROITINO, C. **Kombucha 101: Demystifying The Past, Present And Future Of The Fermented Tea Drink**. [S. l.], 2017. Disponível em: <https://www.forbes.com/sites/christinatroitino/2017/02/01/kombucha-101-demystifying-the-past-present-and-future-of-the-fermented-tea-drink/#a6967d44ae24>. Acesso em: 7 abr. 2019.

TRUONG, V. D. *et al.* Phenolic Acid Content and Composition in Leaves and Roots of Common Commercial Sweetpotato (*Ipomea batatas* L.) Cultivars in the United States. **Journal of Food Science**, [s. l.], v. 72, n. 6, p. 343–349, 2007.

VELIĆANSKI, A. S. *et al.* Antioxidant and antibacterial activity of the beverage obtained by fermentation of sweetened lemon balm (*Melissa offi cinalis* L.) tea with symbiotic consortium of bacteria and yeasts. **Food Technology and Biotechnology**, [s. l.], v. 52, n. 4, p. 420–429, 2014.

VITAS, J. S. *et al.* The antioxidant activity of kombucha fermented milk products with stinging nettle and winter savory. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, [s. l.], v. 19, n. 1, p. 129–139, 2013.

WANG, Z. *et al.* Pegylated azelaic acid: Synthesis, tyrosinase inhibitory activity, antibacterial activity and cytotoxic studies. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1224, p. 129234, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129234>.

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

WATAWANA, M. I. *et al.* Health, wellness, and safety aspects of the consumption of kombucha. **Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 2015, 2015.

XU, N., CHEN, Z. M. Green tea, black tea and semi-fermented tea. *In*: TEA: BIOACTIVITY AND THERAPEUTIC POTENTIAL. MEDICINAL AND AROMATIC PLANTS - INDUSTRIAL PROFILES. London: Taylor and Francis, 2002. p. 35–55.

ZENEBON, O.; PASCUET, N. S.; TIGLEA, P. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4ªed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008-. ISSN 1098-6596.

ZION MARKET RESEARCH. **Kombucha Market (Herbs & Spices, Citrus, Apple, Coconut & Mangoes, Flowers, and Others) by Distribution Channel (Supermarkets, Health Stores, and Others): Global Industry Perspective, Comprehensive Analysis and Forecast, 2016–2022**. [S. l.: s. n.], 2017. Disponível em: <https://www.zionmarketresearch.com/news/%0Akombucha-market>.

Capítulo 7 – Avaliação preliminar do potencial da pirólise lenta como forma de agregar valor a folhas de batata-doce

RESUMO

A reutilização de agro-resíduos tem sido um caminho importante para reduzir os encargos ambientais da produção agrícola. A conversão de agro-resíduos em biochar, bio-óleo e gases por meio da pirólise é uma estratégia de gestão proeminente para alcançar a neutralidade de carbono em uma economia circular, atendendo a preocupações ambientais e sociais. Dentro do conceito de biorrefinarias de batata-doce, o objetivo desse trabalho é avaliar de maneira preliminar o potencial da pirólise como forma de agregar valor ao resíduo folhas de batata-doce. Foram realizadas análises de TGA, pH, TOC sólidos, TOC/TN líquidos, Karl Fischer, GC, BET/BJH, DRX, FTIR e GC-MS. O rendimento mássico médio dos produtos de pirólise foi de 35% para bio-óleo, 35% para carvão e 30% para gases. Foram identificados picos dos gases CO e CO₂ em 350°C e um máximo de CH₄ e H₂ em 550°C. Os carvões gerados são materiais microporosos e não houve aumento apreciável da área superficial e volume de poros em relação às suas biomassas. Resultados preliminares indicam um potencial interessante do uso das folhas de batata-doce como matéria-prima para pirólise, principalmente com relação ao pH do bio-óleo ser básico (8-9). Fenólicos foram os principais compostos identificados por GC-MS nos bio-óleos produzidos. Entretanto, os resultados das análises da duplicata não foram reprodutíveis e, portanto, é necessária a realização de novos experimentos.

Palavras-chave: folhas de batata-doce, pirólise lenta, biochar, bio-óleo, gases de pirólise.

7.1 Introdução

Para cumprir a meta global de emissões líquidas zero estabelecida pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) (WMO; UNEP, 2022) é necessário a redução efetiva das emissões de gases de efeito estufa. A utilização de biomassa, como por exemplo os agro-resíduos, é uma das soluções prontamente disponíveis que pode contribuir para esse objetivo (KAPOOR *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2019). Em muitas regiões, os agro-resíduos são diretamente abandonados no campo e/ou queimados liberando CO₂ na atmosfera, levando a problemas ambientais generalizados, como a emissão de materiais particulados (TAGADE; KIRTI; SAWARKAR, 2021). Oportunidades inexploradas para estratégias de gestão avançadas e ambientalmente amigáveis de agro-resíduos fechariam o ciclo de recursos para emissões de carbono zero e realizariam uma gestão sustentável de recursos dos agro ecossistemas (ZHU *et al.*, 2022).

No Brasil, foram produzidos, em 2017, 521 milhões de toneladas (em base seca) de resíduos agrícolas. Desses, estima-se que 211 milhões de toneladas poderiam ter aproveitamento energético (EPE, 2019). Um exemplo de cultura com grande potencial de aproveitamento de seus resíduos é a batata-doce. A produção brasileira de batata-doce é a 15ª no ranking mundial, com produção de 847.896 toneladas em 2020, destacando-se o Rio Grande do Sul, responsável por aproximadamente 16% da produção do país (SISTEMA IBGE DE RECUPERAÇÃO AUTOMÁTICA (SIDRA), 2022). A quantidade global de resíduos de batata-doce em 2011 representou cerca de 7% de toda a colheita (FAO, 2011), que no Brasil representaria cerca de 60 mil toneladas de batata-doce desperdiçadas anualmente. Estudos anteriores no grupo de pesquisa GIMSCOP avaliaram o uso da batata-doce para a de produção de etanol (MASIERO, 2012; RISSO, 2014; SCHWEINBERGER, 2016), a utilização da torta residual da fermentação como uma alternativa à suplementação alimentar (SEBBEN *et al.*, 2017), e a produção de uma bebida destilada de batata-doce, o Tchêchu (WEBER, 2017). Esses processos mostram uma vertente da biorrefinaria de batata-doce, utilizando o tubérculo residual. Outra vertente até então pouco explorada é a utilização da parte aérea da batata-doce para a elaboração de produtos com maior valor agregado. No Brasil, apesar da grande produção de batata-doce, a parte aérea geralmente é descartada. Como uma das tecnologias mais promissoras para conversão de biomassa, a pirólise pode alcançar a cogeração de energia renovável e materiais de valor agregado (ZHU *et al.*, 2022). Dessa forma, é proposto estudar a utilização das folhas de batata-doce para o processo de pirólise com produção de bio-óleo, biochar (carvão) e gases de pirólise a partir dessa biomassa. Essa solução permite que a biomassa seja aproveitada em sua totalidade dentro de um conceito de biorrefinarias e economia circular.

A pirólise é o processo de conversão de biomassa, em altas temperaturas e na ausência de oxigênio, em sólido (biochar), líquido (bio-óleo) e gases não condensáveis (H₂, CH₄, CO, CO₂, N etc.) (SINGH; KUMAR; RAI, 2014). As aplicações do biochar incluem tratamento de águas residuais, desenvolvimento de catalisadores, fertilizantes, cosméticos, bioadsorventes, nanotubos de carbono, armazenamento de energia, características aprimoradas de emissão do motor, etc (RAJPOOT *et al.*, 2022). O bio-óleo pode ser utilizado para gerar eletricidade e calor em uma variedade de aplicações, como

em fornos, motores a diesel, turbinas a gás e caldeiras. O bio-óleo também contém vários componentes de alto valor que podem ser separados e usados como matéria-prima em indústrias alimentícias, farmacêuticas e de fertilizantes (RAJPOOT *et al.*, 2022). A fração gasosa obtida da pirólise é utilizada para fornecer calor ao processo de pirólise internamente. Além disso, o gás de pirólise pode ser empregado para gerar eletricidade em várias máquinas, incluindo motores a vapor, turbinas e motores a gás (TAGADE; KIRTI; SAWARKAR, 2021).

Ao usar pirólise lenta, a produção de biochar pode ser maximizada, o que é preferido para aplicações agronômicas (KAPOOR *et al.*, 2020). Em sua aplicação na agricultura, o biochar promove a liberação lenta de nutrientes (evitando perdas por lixiviação), controla o pH do solo, melhora os níveis de oxigênio e umidade e serve como micro-habitat para microrganismos (OLIVEIRA *et al.*, 2017). Além disso, o uso de biochar nos solos deve desempenhar um papel fundamental na mitigação das mudanças climáticas por meio do sequestro de carbono (MATOVIC, 2011). O carbono presente na biomassa é transformado em uma forma mais estável e com maior recalcitrância quando convertido em biochar em temperaturas acima de 300°C, permanecendo assim nos solos por milhares de anos. Dessa forma, o CO₂ capturado pelas plantas não é liberado na atmosfera como na queima ou decomposição, mas é armazenado na forma de carbono no biochar (OLIVEIRA *et al.*, 2017; SETTE *et al.*, 2020; WEBER; QUICKER, 2018). A proposta é que o biochar produzido a partir das folhas de batata-doce seja utilizado para melhorar a produtividade agrícola de novas batatas-doces, fechando assim o ciclo “da terra para a terra”.

Nesse contexto, o objetivo desse trabalho é avaliar de maneira preliminar o potencial da pirólise como forma de agregar valor aos resíduos da produção de batata-doce (folhas de batata-doce), do chá de folhas de batata-doce fora da data de validade e da borra remanescente após o preparo do chá, dentro do contexto de biorrefinarias e economia circular, e analisar o biochar, o bio-óleo e os gases gerados nesse processo.

7.2 Materiais e métodos

Os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Controle e Integração de Processos (LACIP) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brasil.

7.2.1 Biomassas

Foram pirolisados três tipos de biomassas:

1. Folha BD: folhas de batata-doce (mistura de três cultivares: BRS Cuia, BRS Rubissol e BRS Amélia);
2. Chá BD: chá de folhas de batata-doce (sólidos) que passaram da data de validade;
3. Resíduos Chá BD: borra de chá que sobra após a extração do chá com água fervente.

Previamente à pirólise, todas as biomassas foram secas à 100°C até peso constante. Devido à disponibilidade de matéria-prima que tínhamos no momento dos experimentos, e por se tratar de testes preliminares para avaliação de potencial, somente a pirólise das folhas de batata-doce (folha BD) foi realizada em duplicata, enquanto a pirólise do chá de folhas de batata-doce (chá BD) e dos resíduos de chá de folhas de batata-doce (resíduos BD) foi realizada somente uma vez.

7.2.2 Pirólise lenta

Aparato experimental

O sistema experimental de pirólise em batelada (Figura 25) foi desenvolvido pelo grupo GIMSCOP. O reator de pirólise é de tipo leito fixo construído em aço inox 304. O corpo do reator é um tubo de 100 mm de diâmetro interno e 200 mm de altura, com volume interno de cerca de 1,6 L, dotado de flange na extremidade superior e extremidade inferior fechada. À extremidade com flange é acoplada uma tampa, as peças são vedadas com uma gaxeta de graflex. A saída de voláteis consiste em um tubo de vidro em posição vertical acoplado à tampa por uma junta de compressão. Acoplado à tampa há também um canal condutor de gás de arraste (N₂) com vazão de 0,05 L/min, controlado pelo CLP. O aquecimento do reator é realizado por uma camisa de aquecimento elétrico com 800 W de potência. A medida de temperatura é realizada por um termopar tipo K inserido na saída de voláteis com a ponta posicionada no interior do corpo do reator, em contato com a biomassa. O controle de temperatura é realizado por um sistema baseado em Arduino, com leitura do termopar e atuação na camisa de aquecimento através de um relé de estado sólido. A potência de aquecimento é definida pelo tempo em que a resistência de aquecimento é ligada pelo relé dentro de um período de 10 s (exemplo: 2 s ligado a cada 10 s de período, 20% de potência). O reator e sistema de aquecimento ficam termicamente isolados por uma caixa esculpida em concreto celular. A saída de voláteis é acoplada à um condensador de vidro tipo Allihn padrão, com 300 mm de altura útil e diâmetro externo de 25 mm. O condensador é resfriado com água em temperatura ambiente. No fundo do condensador, um balão de 250 mL é utilizado para coleta de produtos líquidos. O balão de coleta possui ainda uma saída lateral para os gases não condensáveis, que são encaminhados através de uma mangueira de silicone à um tubo de aço inox para queima. A observação da chama permite verificação do fluxo de gases. Todo o equipamento possui sistema de exaustão para vapores e gases (ZORZI, 2020).

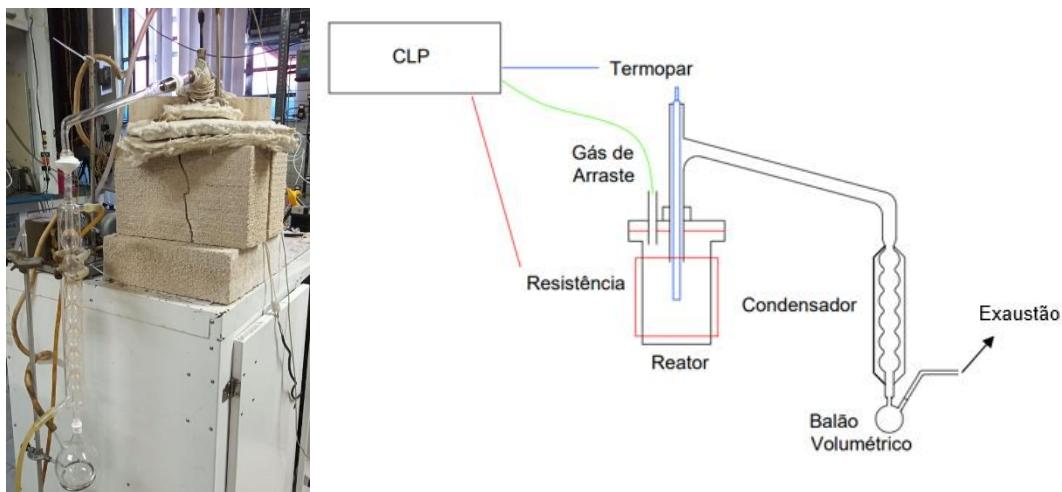


Figura 25: Foto e representação esquemática do aparato experimental de pirólise. Fonte: ZORZI (2020).

Procedimento experimental

Antes da operação, o reator foi pesado, carregado com biomassa até um preenchimento de cerca de 90% de seu volume, pesado novamente, e então tampado e vedado. À saída de voláteis foi acoplado o condensador, balão de coleta de líquidos e linha de gases. Após montagem do sistema, foi realizado o aquecimento do reator, da temperatura ambiente até temperatura final de 600°C, com taxa de aquecimento de cerca de 4 °C/min. Durante o aquecimento foram coletados os produtos líquidos e gasosos. Após atingida a temperatura final de pirólise, o sistema de aquecimento foi desligado e o reator resfriado até temperatura ambiente. Após a operação, para balanço de massa, a tampa do reator foi aberta e os produtos sólidos recolhidos do interior do reator e pesados. Os produtos líquidos sofrem separação de fase, por isso foram separados por densidade com uma pipeta em fração aquosa e fração orgânica, e então pesados e armazenados em frascos de vidro. Finalmente, a massa de biomassa alimentada é calculada como a diferença entre massas do reator cheio e vazio.

7.2.3 TGA

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para mapear a perda de massa conforme o aumento da temperatura. A termogravimetria derivada (DTG) consiste na derivada da curva formada pelo TGA, cujo resultado possibilita identificar em quantas etapas ocorre a decomposição térmica da biomassa. Estas análises foram realizadas na termobalança TA Instruments SDT Q600, sob atmosfera controlada de nitrogênio com vazão de 100 mL/min, e taxa de aquecimento de 10 °C/min a partir da temperatura ambiente até 800°C.

7.2.4 pH

O pH de todas as amostras de bio-óleo foi medido usando um pHmetro digital DM-22 da marca Digimed, com eletrodo combinado.

7.2.5 TOC sólidos

As determinações de carbono total (TC), carbono inorgânico (IC) e carbono orgânico total (TOC) das amostras sólidas foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total de sólidos Shimadzu SSM 5000A. A unidade de combustão para amostras sólidas do analisador de carbono orgânico total utiliza o método de oxidação por combustão catalítica na temperatura de 900°C. Todo carbono presente na amostra é oxidado a dióxido de carbono (CO₂), que é detectado no detector de infravermelho não dispersivo (NDIR). A área do pico de CO₂ detectada é proporcional à concentração de carbono total na amostra, de acordo com uma curva de calibração. O IC se refere ao carbono contido no dióxido de carbono dissolvido em água e o encontrado em carbonatos e bicarbonatos. A amostra é acidificada e oxidada em um leito catalítico a 200°C. Todo CO₂ gerado é detectado no NDIR. O TOC é obtido por meio da subtração do IC do conteúdo total de carbono presente na amostra, determinados isoladamente, isto é, $TOC = TC - IC$.

7.2.6 TOC/TN líquidos

As determinações de carbono orgânico total (TOC), carbono inorgânico (IC) e nitrogênio total (TN) das amostras líquidas foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total de líquidos (TOC-L Shimadzu) equipado com uma unidade de medida de nitrogênio total (TNM- L Shimadzu) e amostrador de 8 portas (OCT-L Shimadzu).

7.2.7 Karl Fischer

A titulação de Karl Fischer foi realizada em um Titulador de Karl Fischer Q349 da marca Quimis. A determinação do ponto final da titulação é indicada por led e pode ser vista por inspeção visual. O procedimento envolve a calibração inicial do equipamento com três amostras de água de peso conhecido, para que se conheça a equivalência entre massa de titulante utilizado e massa de água na amostra. A partir daí são realizadas as titulações das amostras, foram utilizadas alíquotas pequenas da ordem de 100 mg. Com esta análise é possível determinar o teor de água em uma amostra líquida.

7.2.8 GC

Um cromatógrafo gasoso (GC-2014 Shimadzu) equipado com um detector de condutividade térmica e coluna empacotada ShinCarbon (ST 100/120 2 m 1 mm ID 1/16"OD Silco) foi usado para determinar a fração de ar (O₂ e N₂), metano (CH₄), hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) do gás de pirólise produzido. Hélio foi usado como gás de arraste a uma vazão de 10 mL/min. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas em 200 e 250 °C, respectivamente. O programa do forno foi de 40°C (3 min), aumentado a 15°C/min, até 150°C, e mantido por 0,67 min. A concentração foi determinada através de um gás padrão de metano a 54 ppm. As concentrações dos demais componentes foram determinadas linearmente à concentração do metano, em área.

As amostras de gases de pirólise foram coletas durante o experimento de pirólise, utilizando uma seringa com válvula, e imediatamente injetadas no GC. Foram realizadas coletas nas temperaturas de 250, 350, 450 e 550°C.

7.2.9 BET/BJH

As análises do método BET (Braunauer, Emmet e Teller) e BJH (Barret, Joyner e Halenda), executadas no equipamento Quantachrome NOVA 4200e, resultam em área superficial específica e volume de poros, a partir do fenômeno de adsorção de gases. As amostras foram avaliadas com gás nitrogênio até temperatura de 250°C.

7.2.10 DRX

Com a difração de raios-x (DR-X) pode-se observar o grau de cristalinidade das amostras sólidas. Para tanto as amostras foram moídas e avaliadas na faixa angular de 10 a 70° (2 θ), com passo de 0,02° e intensidades registradas por 1s em cada passo. Esta análise foi feita em equipamento Bruker D2 Phaser, com potência no gerador de raios-x correspondente a 30kV.

7.2.11 FTIR

As amostras sólidas e líquidas foram caracterizadas por espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros foram coletados usando um espectrofotômetro Frontier FT-IR com um amostrador (PerkinElmer) de 4000 a 650 cm⁻¹ com 16 velocidades de varredura, e as análises espectrais foram realizadas usando o software Spectragryph versão 1.1 (Spectroscopy Ninja).

7.2.12 GC-MS

As amostras de bio-óleo foram analisadas em um cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas com impacto de elétrons como modo de ionização e analisador quadrupolo, modelo Shimadzu GCMS-QP2010 SE, equipado com coluna Restek RTX-5MS (30 m x 0,25 mm, 0,25 μ m). Foram preparadas soluções 200 mL/L de amostra em diclorometano grau HPLC, que foram analisadas por GC-MS utilizando-se os parâmetros de análise apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de análise do bio-óleo por GC-MS.

GC	Temperatura do injetor	280 °C
	Modo de injeção	<i>Splitless</i>
	Gás de arraste	Helio
	Fluxo do gás de arraste	1,11 mL/min
	Rampa de aquecimento	40 °C (2 min) – 3 °C/min – 280 °C (10 min)
MS	Temperatura da Interface	280 °C
	Temperatura da Fonte	250 °C
	Voltagem de ionização por EI	70 eV
	Modo de análise MS	SCAN (45 m/z – 450 m/z)

Os cromatogramas e os espectros de massa das amostras foram comparados aos compostos da biblioteca NIST. Foram considerados como compostos identificados os picos presentes no cromatograma da amostra que estejam ausentes no branco do solvente (diclorometano). O espectro de massa de cada pico foi comparado via software *Shimadzu GCMSsolution Version 2.70* com espectros de massa da biblioteca *NIST08.LIB*.

Os resultados apresentaram o espectro de massa de cada composto em seu respectivo tempo de retenção, o(s) espectro(s) mais semelhante(s) conforme sugestão do software com o nome e estrutura do composto e o resultado da subtração entre espectro da biblioteca e o espectro da amostra.

7.3 Resultados e discussão

7.3.1 Rampas de aquecimento

Foram realizadas quatro corridas de pirólise, com duração aproximada de 2,5 h cada. Para as folhas de batata-doce, foram realizadas duas corridas, cada uma com 33 g de biomassa. Para o chá de folhas de batata-doce foi feita uma corrida com 41 g, e para o resíduo de chá foi feita uma corrida com 44 g de biomassa.

Na Figura 26 é possível visualizar as rampas de aquecimento dos experimentos. O comportamento foi similar para as quatro corridas realizadas. Os experimentos levaram cerca de 150 min para chegar até a temperatura de 600°C, logo, a taxa de aquecimento média é de 4°C/min.

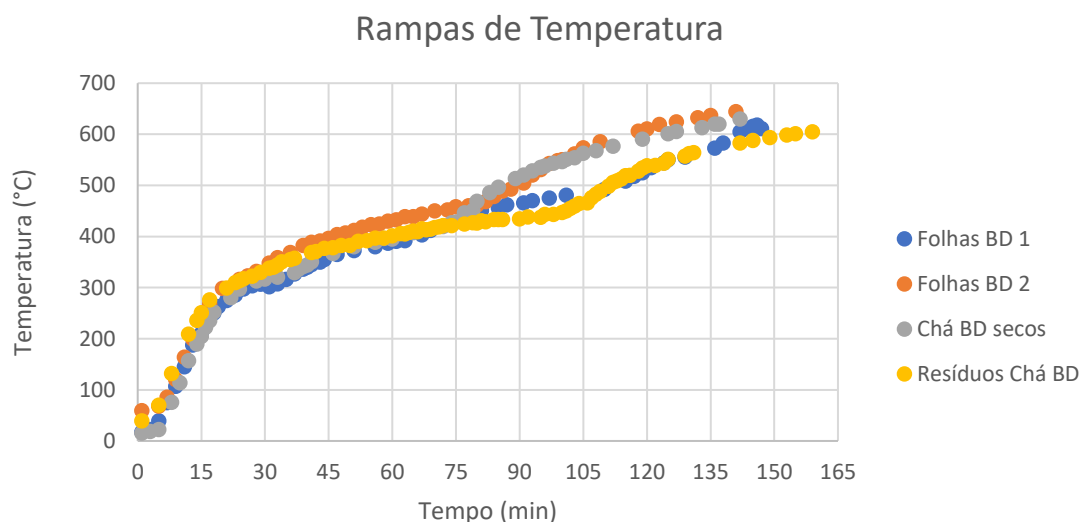


Figura 26: Rampas de temperatura dos experimentos de pirólise.

Como os materiais foram secos previamente ao experimento, a faixa de secagem (<100°C) é bastante breve, cerca de 10 min, e não ocorre o patamar característico em 100 °C, associado ao calor latente de evaporação da água. A cerca de 250 °C verificamos um decréscimo na taxa de aquecimento, que indica o consumo de energia com início de reações endotérmicas de torrefação e pirólise. A partir dos 450 °C a taxa de aquecimento aumenta novamente, indicando o final das reações endotérmicas e da liberação de voláteis pelos materiais.

A diferença observada no perfil de aquecimento das folhas de batata-doce pode ser relacionada com diferenças em suas composições, visto que estas foram colhidas em um intervalo de quatro meses, e que o período de cultivo afeta os seus componentes (SUÁREZ *et al.*, 2020). Além disso, foi utilizada uma mistura de folhas de três tipos de

batata-doce que, apesar de terem sido trituradas e misturadas, ainda assim podem caracterizar uma amostra heterogênea.

7.3.2 *Balanço de massa*

O rendimento dos produtos de pirólise, realizado por balanço de massa, por ser visualizado na Tabela 3.

Tabela 3: Balanço de massa do experimento de pirólise.

	Bio-óleo	Carvão	Gases
Folhas BD 1	34,18%	38,08%	27,75%
Folhas BD 2	38,39%	37,16%	24,45%
Chá BD secos	33,62%	35,18%	31,21%
Resíduos Chá BD	37,20%	32,62%	30,18%

O rendimento de bio-óleo (líquidos) para todas as amostras ficou na casa dos 35% em massa. O rendimento de carvão está também na casa dos 35% em massa, com o rendimento das folhas superior ao do chá e este superior ao dos resíduos do chá (37% > 35% > 32%). O rendimento dos gases foi calculado por diferença e variou de 24 a 31%.

7.3.3 *TGA*

Os resultados da análise termogravimétrica estão mostrados na Figura 27.

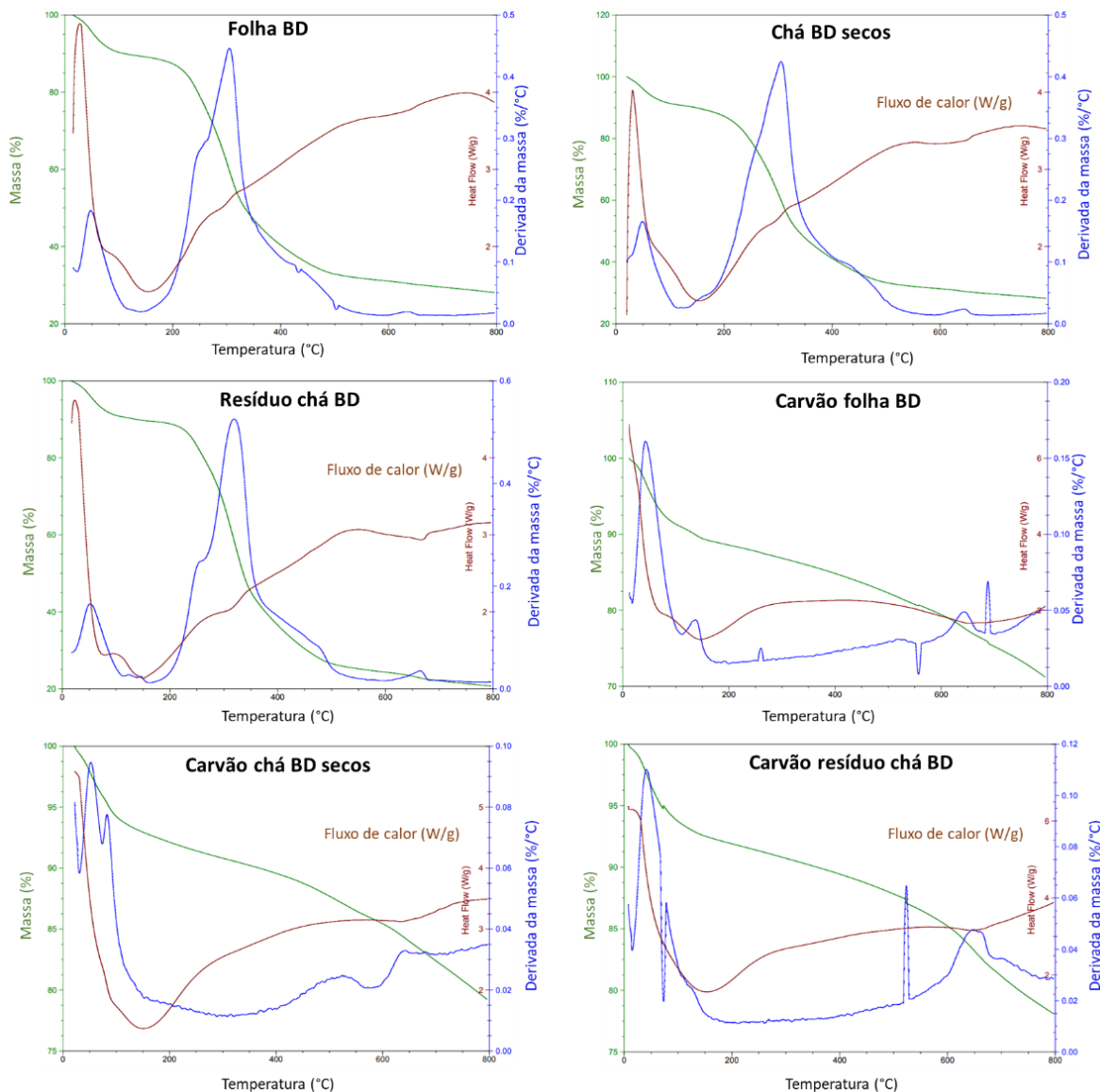


Figura 27: Resultados de TGA das biomassas e dos carvões produzidos no experimento de pirólise.

A mesma tendência dos rendimentos de carvão detectada no balanço de massa pode ser vista no TGA dos materiais pirolisados, onde restam 32% > 31% > 25% quando atingidos os 600 °C.

Os resultados de TGA indicam ainda uma desvolatilização da ordem de 70-80% para as matérias-primas e de 20-30% para os carvões. Os carvões apresentam uma retenção de umidade de cerca de 10%.

7.3.4 pH

Todos os bio-óleos apresentaram pH básico (8-9) (Tabela 4), o que é interessante, visto que bio-óleos de plantas geralmente são ácidos (BRIDGWATER, 2012).

Tabela 4: pH dos bio-óleos produzidos no experimento de pirólise.

Bio-óleo	pH
Folhas BD 1	9
Folhas BD 2	9
Chá BD secos	9
Resíduos Chá BD	8

A basicidade provavelmente está associada à liberação de nitrogênio como amônia (NH₃), que ocorre na pirólise de materiais ricos em nitrogênio como carvões minerais ou biomassas de origem animal contendo proteínas e outros (FRIEBEL; KÖPSEL, 1999; MEESUK *et al.*, 2013).

7.3.5 TOC sólidos

Na Tabela 5 e na Tabela 6 são mostrados os resultados carbono total (TC), carbono inorgânico (IC) e carbono orgânico total (TOC) das biomassas e dos carvões produzidos por pirólise, respectivamente.

Tabela 5: Resultados de carbono total (TC), carbono inorgânico (IC) e carbono orgânico total (TOC) das **biomassas**.

	TC (%)	IC (%)	TOC (%) (=TC-IC)
Folhas BD	47,21	0 ND	47,21
Chá BD secos	46,62	0 ND	46,62
Resíduos Chá BD	51,53	0 ND	51,53

Tabela 6. Resultados de carbono total (TC), carbono inorgânico (IC) e carbono orgânico total (TOC) dos **carvões** produzidos por pirólise

	TC (%)	IC (%)	TOC (%) (=TC-IC)
Carvão Folhas BD 1	60,73	0,70	60,03
Carvão Folhas BD 2	62,39	0,44	61,95
Carvão Chá BD secos	68,72	0,28	68,44
Carvão Resíduos Chá BD	75,96	0,25	75,71

O teor de carbono orgânico total dos carvões é superior aos dos materiais que os geraram, o que era esperado. Os carvões apresentaram um pouco de carbono inorgânico, que pode ter sido causado pela carbonatação de algum mineral como CaO ou MgO, formando CaCO₃ ou MgCO₃ (RAYMUNDO, 2022). O carvão dos resíduos do chá de batata-doce apresenta maior carbono orgânico total do que o carvão do chá de folhas de batata-doce, indicando que o preparo do chá com água quente acaba por extrair parte do conteúdo mineral presente nas folhas de batata-doce.

7.3.6 TOC/TN líquidos

Na Tabela 7 e na Tabela 8 são mostrados os resultados de carbono total (TC), carbono orgânico total (TOC), carbono inorgânico (IC) e nitrogênio total (TN) da fase aquosa e da fase oleosa dos bio-óleos produzidos por pirólise, respectivamente.

Tabela 7: Resultados de carbono total (TC), carbono orgânico total (TOC), carbono inorgânico (IC) e nitrogênio total (TN) da **fase aquosa** dos bio-óleos produzidos por pirólise.

	TC (g/L)	TOC (g/L)	IC (g/L)	TN (g/L)
Bio-óleo Folhas BD 1	93,02	66,04	26,99	81,16
Bio-óleo Folhas BD 2	82,76	64,12	18,64	63,24
Bio-óleo Chá BD secos	79,22	61,50	17,74	64,00
Bio-óleo Resíduos Chá BD	86,46	80,68	5,79	38,81

Tabela 8: Resultados de carbono total (TC), carbono orgânico total (TOC), carbono inorgânico (IC) e nitrogênio total (TN) da **fase oleosa** dos bio-óleos produzidos por pirólise.

	TC (g/L)	TOC (g/L)	IC (g/L)	TN (g/L)
Bio-óleo Folhas BD 1	131,84	130,97	0,85	42,22
Bio-óleo Folhas BD 2	344,20	342,96	1,27	92,64
Bio-óleo Chá BD secos	165,24	165,09	0,13	74,12
Bio-óleo Resíduos Chá BD	160,08	144,11	15,99	103,82

Os resultados mostram uma fase oleosa mais concentrada em carga orgânica e nitrogenada e uma fase aquosa mais concentrada em carga inorgânica. Apesar disso, ainda há um teor considerável de carbono orgânico na fase aquosa, indicando que parte dos orgânicos da fase oleosa ficou misturado na fase aquosa.

Na Figura 28 é possível ver a separação das fases aquosa (amarela) e oleosa (preta) do bio-óleos gerados no experimento de pirólise. Verifica-se visualmente que ainda há resquícios de uma fase na outra. Logo, para uma separação mais eficiente, sugere-se que seja feito um processo de extração.

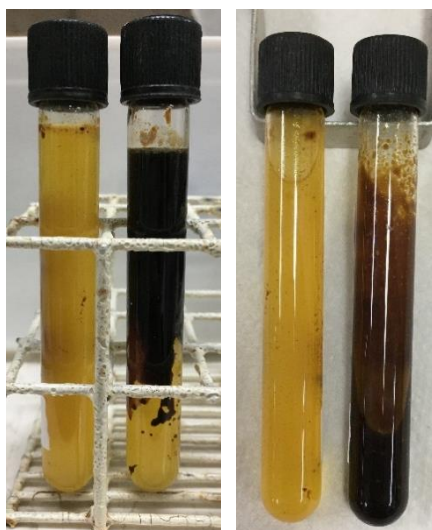


Figura 28: Separação das fases aquosa (amarela) e oleosa (preta) do bio-óleos gerados no experimento de pirólise.

7.3.7 Karl Fischer

Na Tabela 9 e na Tabela 10 são mostrados os resultados de Karl Fischer da fase aquosa dos bio-óleos produzidos por pirólise. As análises foram realizadas em triplicata para a fase aquosa, mas somente uma vez para a fase oleosa, em decorrência da quantidade de amostra disponível no momento do experimento.

Tabela 9: Resultados de Karl Fischer da **fase aquosa** dos bio-óleos produzidos por pirólise.

	%H₂O médio	DP	CV%
Fase Aquosa Bio-óleo Folhas BD 1	55,12	4,86	8,81
Fase Aquosa Bio-óleo Folhas BD 2	93,99	8,46	9,00
Fase Aquosa Bio-óleo Chá BD secos	87,70	0,81	0,92
Fase Aquosa Bio-óleo Resíduos Chá BD	83,17	7,18	8,63

Tabela 10: Resultados de Karl Fischer da **fase oleosa** dos bio-óleos produzidos por pirólise.

	%H₂O médio
Fase Oleosa Bio-óleo Folhas BD 1	35,65
Fase Oleosa Bio-óleo Folhas BD 2	21,44
Fase Oleosa Bio-óleo Chá BD secos	53,30
Fase Oleosa Bio-óleo Resíduos Chá BD	70,64

Os resultados mostram que não houve uma separação efetiva das fases aquosa e oleosas, visto que as fases oleosas ainda apresentam um teor de água considerável. Ainda, a análise da fase aquosa dos bio-óleos apresentou coeficientes de variação elevados, indicando a heterogeneidade das amostras.

7.3.8 Composição do gás

Os resultados de cromatografia gasosa (GC) dos gases não-condensáveis produzidos no experimento de pirólise estão mostrados na Figura 29.

Observa-se picos de CO e CO₂ em 350°C, o que é característico do regime de torrefação, que resulta na redução do teor de oxigênio dos materiais e aumento do poder calorífico (RAYMUNDO, 2022). Tem-se também um máximo de CH₄ e H₂ em 550°C. Em 450°C, percebe-se um aumento de N₂ e O₂, o que pode ser devido à degradação de alguns compostos, como por exemplo proteínas.

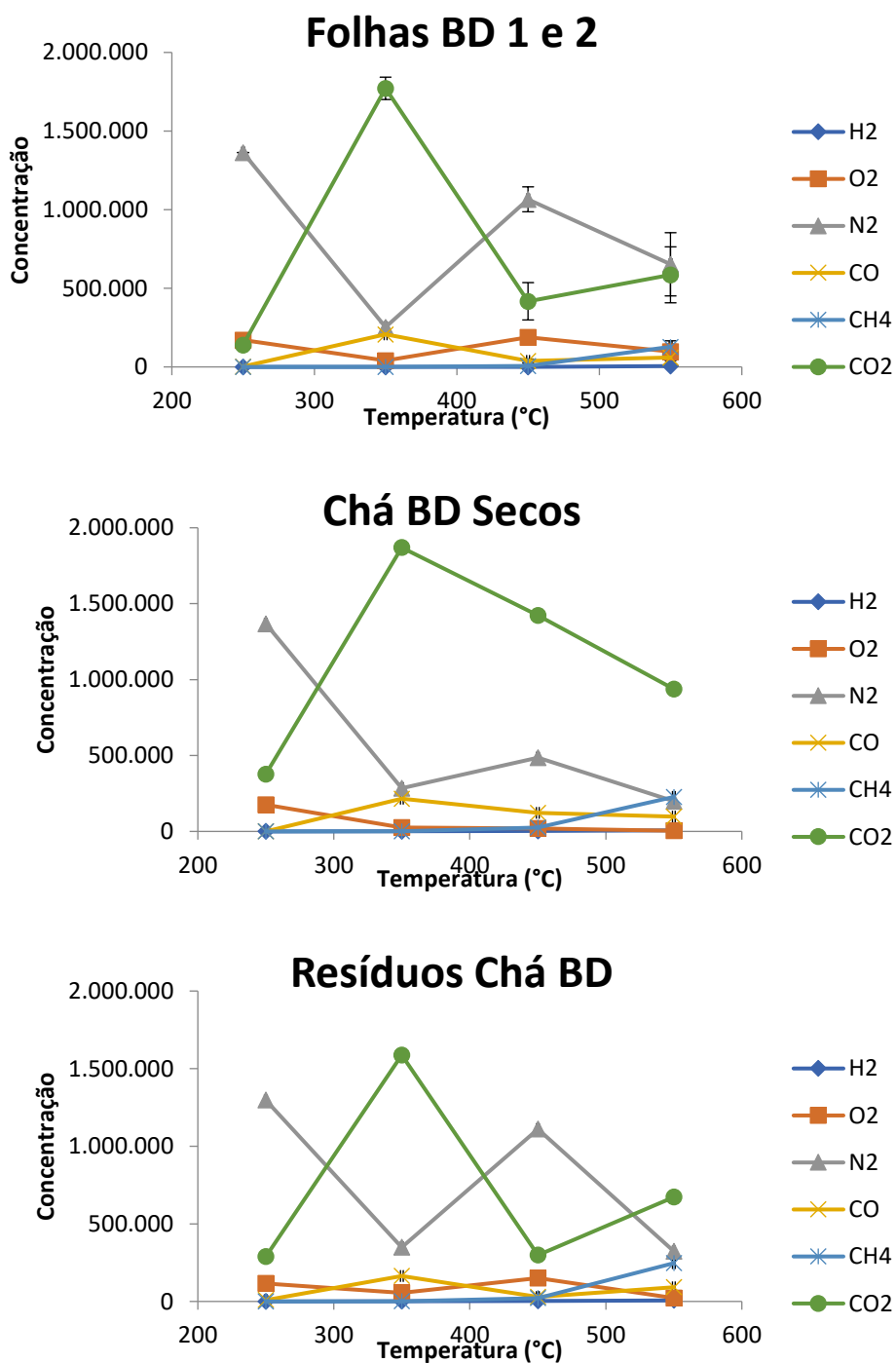


Figura 29: Resultados de cromatografia gasosa (GC) dos gases não-condensáveis produzidos no experimento de pirólise.

7.3.9 BET/BJH

Na Tabela 11 e na Tabela 12 são mostrados os resultados de Resultados de BET/BJH das biomassas e dos carvões produzidos por pirólise, respectivamente.

Tabela 11: Resultados de BET/BJH das **biomassas**.

	BET – Área Superficial (m ² /g)	BJH – Volume do poro (cm ³ /g)	BJH – Diâmetro do poro (nm)
Folhas BD	1,361	0,004	1,23
Chá BD secos	2,093	0,004	1,20
Resíduos Chá BD	0,945	0,002	1,21

Tabela 12: Resultados de BET/BJH dos **carvões** produzidos por pirólise.

	BET – Área Superficial (m ² /g)	BJH – Volume do poro (cm ³ /g)	BJH – Diâmetro do poro (nm)
Carvão Folhas BD 1	2,382	0,005	1,23
Carvão Folhas BD 2	1,568	0,004	1,22
Carvão Chá BD secos	1,020	0,003	1,23
Carvão Resíduos Chá BD	0,525	0,002	1,23

Nota-se que o regime de pirólise não foi bem-sucedido no desenvolvimento de uma microestrutura nos carvões gerados, pois não houve aumento apreciável da área superficial e volume de poros.

De acordo com a IUPAC, sólidos que contém diâmetros porosos com diâmetro maior que 50 nm são chamados de macroporosos, entre 2 e 50 nm são os mesoporosos e os que tem poros menores que 2 nm são os microporosos (ACEVEDO; ROCHA; BERTOLINO, 2021). Dessa forma, tanto as biomassas quanto os carvões gerados são considerados materiais microporosos.

7.3.10 DRX

Os resultados de DRX das biomassas e dos carvões produzidos no experimento de pirólise estão mostrados na Figura 30.

Os resultados mostram estruturas aparentemente amorfas, visto que não há picos proeminentes o suficiente para afirmar algo sobre estrutura.

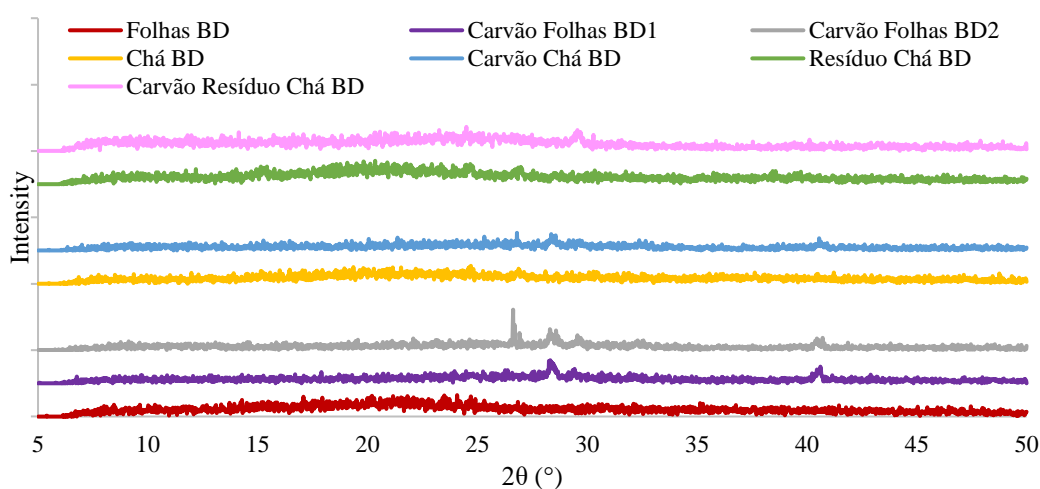


Figura 30: Resultados de DRX das biomassas e dos carvões produzidos por pirólise.

7.3.11 FTIR

Os resultados de FTIR das biomassas, dos carvões e dos bio-óleos (fase aquosa e fase oleosa) produzidos no experimento de pirólise estão mostrados na Figura 31.

Percebe-se que os espectros das três biomassas utilizadas se sobrepuseram, apresentando, portanto, as mesmas bandas de absorção, com picos em 1020, 1400-1230, 1620, 2915-2850 e 3350 cm^{-1} . A banda entre 3600-3050 cm^{-1} caracteriza vibrações estiramento O-H (ZHANG *et al.*, 2017). As bandas entre 2850 a 2915 cm^{-1} são associadas às vibrações simétricas e assimétricas de grupos C-H de carboidratos e cafeína (TAVARES *et al.*, 2012). A banda em 1020 cm^{-1} representa grupos C-H aromático no plano e estiramento vibracional de C-O. A banda em 1620 cm^{-1} é características de estiramento C=C (ZHANG *et al.*, 2017). Além disso, a região da impressão digital entre 1450 a 825 cm^{-1} representa as ligações referentes aos flavonoides, lignina e pectina (MATSUURA, 2017).

Da mesma forma, todos os carvões produzidos apresentaram espectros de absorção com as mesmas características. Comparado aos espectros das biomassas, os espectros do carvão não apresentaram picos representativos na área de impressão digital (850-700, 1045, 1360, 1565 cm^{-1}). Além disso os picos entre 3600 a 2915 cm^{-1} não são mais observados, sugerindo assim que as ligações C-H, C-O e O-H foram quebradas e a pirólise foi completa (BRUM, 2019).

Para as fases aquosas e orgânicas dos bio-óleos são encontradas bandas de absorção semelhantes às encontradas nas biomassas, mostrando que não ocorrem somente quebras de ligações durante a pirólise, mas que compostos podem ser extraídos e incorporados ao bio-óleo. A banda em 1022 cm^{-1} , presente nas biomassas, foi encontrada em menor intensidade nos bio-óleos. Já as bandas na região de 2850 a 2915 cm^{-1} , estão presentes principalmente na fase orgânica do bio-óleo. Os vários picos em torno de 1540 cm^{-1} são vibrações simétricas da ligação N-H e da ligação C-N, características de amida, sendo derivadas principalmente dos produtos de pirólise de componentes proteicos contendo nitrogênio (KONG *et al.*, 2022). O pico entre 3600-3050 cm^{-1} representa vibrações O-H características da molécula de água, pode se observar que a fase aquosa do bio-óleo apresenta maior intensidade de absorção comparado a fase orgânica, o que já era esperado.

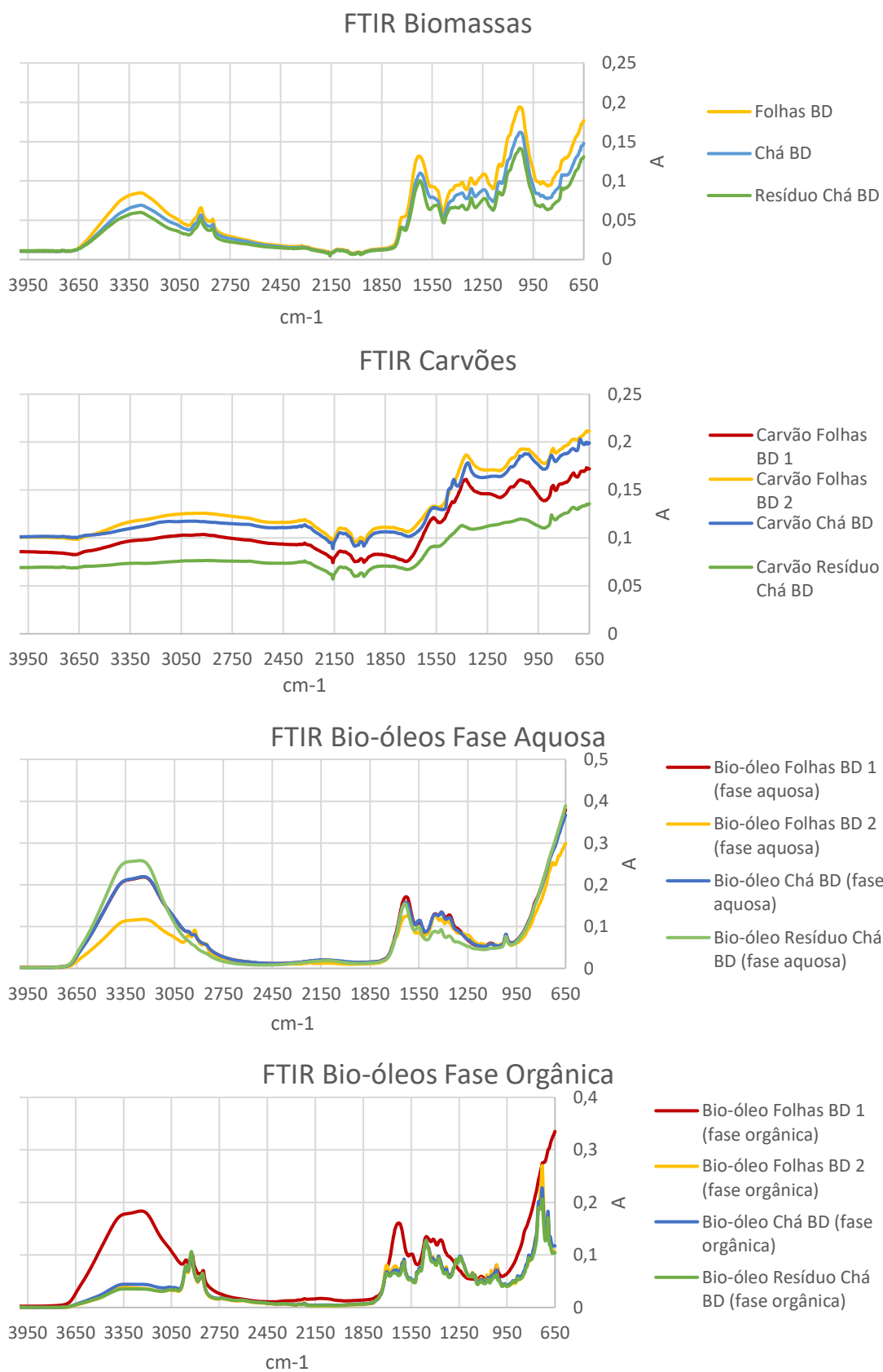


Figura 31: Resultados de FTIR das biomassas, dos carvões e dos bio-óleos (fase aquosa e fase oleosa) produzidos no experimento de pirólise.

7.3.12 GC-MS

Os resultados de GC-MS dos bio-óleos produzidos por pirólise podem ser visualizados na Tabela 13. Consideramos como compostos identificados com certeza aqueles com percentual de semelhança maior ou igual a 90%. Estes estão destacados em negrito na Tabela 13 e são:

Bio-óleo Folhas BD 1: o-Xileno (ou isômeros m- p-), Fenilpropano, Fenol, 1H-pirrol-2-carbonitrila, p-Etilfenol (ou isômeros o- m-), Naftaleno, p-isopropilfenol (ou isômeros o- m-), Benzenopropanonitrila (ou isômeros o- m-), o-Fenilfenol, Éter o-Tolil p-Tolílico, 5,10-Dietoxi-2,3,7,8-tetra-hidro-1H,6H-dipirrol[1,2-a;1',2'-d]pirazina;

Bio-óleo Folhas BD 2: m-Etiltolueno (ou isômeros o- p-), Fenol, o-Cresol (ou isômeros m- p-), p-Etilfenol (ou o- m-), Naftaleno, Benzenopropanonitrila (ou isômeros o- m-), alfa.-Metilnaftaleno (ou isômero beta.-), o-Fenilfenol, Éter o-Tolil p-tolílico;

Bio-óleo Chá BD: Fenilpropano, m-Etiltolueno (ou isômeros o- p-), Fenol, alfa.-Clorindano, Indeno, o-Cresol (ou isômeros m- p-), o-Etilfenol (ou isômeros p- m-), 2,4-Xilenol (ou isômeros 3,5- 2,3- 3,4- 2,6-), Naftaleno, m-Isopropilfenol (ou isômeors o- p-), alfa.-Metilnaftaleno (ou isômero beta.-), 2,3-Benzopirrol, 3-Metil-1H-indol (ou isômeros de posição metil), 2-fenilfenol;

Bio-óleo Resíduo Chá BD: Fenol, o-Cresol (ou isômeros m- p-), o-Etilfenol (ou isômeros p- m-), 2,4-Xilenol (ou isômeros 3,5- 2,3- 3,4- 2,6-), Naftaleno, beta.-Metilnaftaleno (ou isômero alfa.-), 2,3-Benzopirrol, 3-Metil-1H-indol (ou isômeros de posição metil).

Observa-se que grande parte dos compostos identificados são fenólicos, portanto, derivados da lignina (RAYMUNDO, 2022), que na parte aérea da batata-doce representa 5,3 % de sua composição (TUMUTEGYEREIZE *et al.*, 2016).

Os compostos identificados com mais de 90% de semelhança presentes em todos os bio-óleos analisados foram: Fenol, Etilfenol e Naftaleno, compostos estes comumente encontrados em bio-óleos provenientes de biomassas lignocelulósicas (RAYMUNDO, 2022).

Tabela 13: Resultados de GC-MS dos bio-óleos produzidos por pirólise.

Amostra 1 – folhas BD 1		
TR (min)	Composto	% semelhança
8,512	Vinilbenzeno Anuleno	88 88
8,590	o-Xileno (ou isômeros m- p-)	90
11,146	Fenilpropano	90
11,521	o-Etiltolueno (ou isômeros m- p-)	87
12,585	Fenol	97
12,920	1,3,5-Trimetilbenzeno	83
13,851	2-Etil-4-metil-1H-pirrol	79
15,435	p-Toluidina (ou isômeros m- o-)	79
15,993	o-Cresol (ou isômeros m- p-)	79

16,978	m-Cresol (ou isômeros o- p-)	79
17,627	N-Metilsuccinimida	89
18,171	o-Tolunitrila (ou isômeros m- p-)	87
18,439	Nonil propilfosfonofluoridoato	77
19,910	Benzil nitrila	87
19,970	o-Etilfenol (ou isômeros m- p-)	87
20,358	1H-pirrol-2-carbonitrila	90
21,309	p-Etilfenol (ou isômeros o- m-)	90
21,851	Naftaleno	96
22,532	3,4-Xilenol (ou isômeros 2,3- 2,4- 2,5-)	85
22,583	2,5-Piperidinodiona	79
24,142	p-isopropilfenol (ou isômeros o- m-)	95
24,663	Benzenopropanonitrila (ou isômeros o- m-)	92
26,945	2-Metilnaftaleno	86
27,010	p-Cloro-m-cresol (ou isômeros m- o-)	80
27,078	2,3-Benzopirrol	80
27,696	2-Metilnaftaleno	80
31,150	2-Metilindol (ou demais isômeros de posição de metil)	89
36,349	o-Fenilfenol	97
37,148	Éter o-Tolil p-Tolílico	88
38,170	Éter o-Tolil p-Tolílico	89
38,767	Éter o-Tolil p-Tolílico	92
39,769	1-Metil-3-(3-metilfenoxi)benzeno	89
40,249	Éter p-Tolílico	89
40,683	Éter p-Tolílico	80
43,628	Éter p-Tolílico	72
51,462	5,10-Dietoxi-2,3,7,8-tetra-hidro-1H,6H-dipirrolo[1,2-a;1',2'-d]pirazina	90
Amostra 2 – folhas BD 2		
TR (min)	Composto	% semelhança
8,500	Vinilbenzeno Anuleno	83 82
8,567	o-Xileno (ou isômeros m- p-)	87
11,130	Fenilpropano	84
11,539	m-Etiltolueno (ou isômeros o- p-)	91
12,298	1,2,3-Trimetilbenzeno (ou isômeros 1,2,4- 1,3,5-)	83
12,308	1,2,3-Trimetilbenzeno (ou isômeros 1,2,4- 1,3,5-)	79
12,591	Fenol	97
12,918	1,2,3-Trimetilbenzeno (ou isômeros 1,2,4- 1,2,3-)	83
13,843	2-Etil-4-metil-1H-pirrol	81
14,250	1,3,5-Trimetilbenzeno (ou isômeros 1,2,3- 1,2,4-)	79
14,852	Indano	78
15,256	alfa.-Clorindano Indeno	81 81
15,476	o-Toluidina (ou isômeros m- p-)	76
15,989	o-Cresol (ou isômeros m- p-)	96

16,981	m-Cresol (ou isômeros o- p-)	97
17,535	o-Metoxifenol (ou isômero p-)	86
18,161	o-Tolunitrila (ou isômeros m- p-)	70
21,312	p-Etilfenol (ou o- m-)	92
21,847	Naftaleno	95
22,539	3,4-Xilenol (ou isômeros 2,3- 2,4- 2,5-)	82
22,600	2,5-Piperidinodiona	68
24,152	p-Isopropilfenol (ou isômeros o- m-)	82
24,660	Benzenopropanonitrila (ou isômeros o- m-)	93
26,932	alfa.-Metilnaftaleno (ou isômero beta.-)	90
27,087	Indolizina	85
27,687	alfa.-Metilnaftaleno (ou isômero beta.-)	95
31,144	6-Metilindol	88
31,150	2-Metilindol (ou demais isômeros de posição de metil)	89
36,347	o-Fenilfenol	97
37,142	Éter o-Tolil p-tolílico	85
38,172	Éter o-Tolil p-tolílico	89
38,763	Éter o-Tolil p-tolílico	91
39,767	1-Metil-3-(3-metilfenoxi)benzeno	89
40,226	Éter p-Tolílico	89
40,694	Éter p-Tolílico	83
43,630	Éter 3-Hidroxidifenil	74
Amostra 3 – chá BD		
TR (min)	Composto	% semelhança
8,476	Vinilbenzeno Anuleno	87 87
8,551	m-Xileno (ou isômeros o- p-)	87
11,110	Fenilpropano	90
11,539	m-Etiltolueno (ou isômeros o- p-)	91
11,804	1,2,3-Trimetilbenzeno (ou isômeros 1,2,4- 1,3,5-)	72
12,302	1,2,3-Trimetilbenzeno (ou isômeros 1,2,4- 1,3,5-)	87
12,591	Fenol	97
12,895	1,3,5-Trimetilbenzeno (ou isômeros 1,2,4- 1,2,3-)	88
13,047	Benzofurano	75
13,827	2-Etil-4-metil-1H-pirrol	82
14,237	1,2,4-Trimetilbenzeno ou isômeros 1,2,3- 1,3,5-)	89
14,457	3,5-Difenil-1-penteno 2-Viniltolueno	77 76
14,850	Indano	73
15,129	2,3-Dimetil-2-ciclopenten-1-ona	88
15,253	alfa.-Clorindano Indeno	90 90
15,430	p-Aminotolueno (ou isômero o- m-)	78
15,880	o-Tolunitrila (ou isômeros m- p-)	70
15,977	o-Cresol (ou isômeros m- p-)	96
16,974	m-Cresol (ou isômeros o- p-)	96
17,510	o-Metoxifenol	84

17,768	Metil benzenocarboxilato	69
18,315	2,6-Dimetilfenol (ou isômeros 2,5- 2,3- 2,4- 3,5-)	83
18,702	2-Metilbenzoxazol	87
19,884	Benzil nitrila	77
19,952	o-Etilfenol (ou isômeros p- m-)	94
20,231	2-Metilindeno	87
20,403	2,4-Xilenol (ou isômeros 3,5- 2,3- 3,4- 2,6-)	95
21,311	p-Etilfenol (ou isômeros o- m-)	93
21,408	3,4-Xilenol (ou isômeros 3,5- 2,3- 2,4- 2,6-)	97
21,835	Naftaleno	91
22,030	3,4,5-Trimetilfenol (ou demais isômeros de posição)	79
22,524	3,4-Xilenol (ou isômeros 3,5- 2,3- 2,4- 2,6-)	97
22,931	2,3,5-Trimetilfenol (ou demais isômeros de posição)	77
24,170	m-Isopropilfenol (ou isômeros o- p-)	91
24,626	m-Isopropilfenol (ou isômeros o- p-)	83
24,667	Benzenopropanonitrila	85
24,822	2,3,6-Trimetilfenol (ou demais isômeros de posição)	85
26,932	alfa.-Metilnaftaleno (ou isômero beta.-)	95
27,089	2,3-Benzopirrol	94
27,681	beta.-Metilnaftaleno (ou isômero alfa.-)	94
31,115	3-Metil-1H-indol (ou isômeros de posição metil)	94
36,340	2-fenilfenol	94
38,166	éter o-Tolil p-tolílico	85
38,756	éter o-Tolil p-tolílico	88
43,627	[1]Benzofuro[3,2-d]pirimidin-4(3H)-ona	88
48,289	3,7,11,15-Tetrametil-2-hexadecen-1-ol	87
Amostra 4 – resíduo chá BD		
TR (min)	Composto	% semelhança
8,476	Vinilbenzeno Anuleno	84 84
8,551	m-Xileno (ou isômeros o- p-)	85
11,106	Fenilpropano	87
11,520	m-Etiltolueno (ou isômeros o- p-)	88
12,291	1,2,3-trimetilbenzeno (ou isômeros 1,2,4- 1,3,5-)	84
12,571	Fenol	97
12,911	1,3,5-Trimetilbenzeno (ou isômeros 1,2,4- 1,2,3-)	85
13,041	Benzofurano	76
14,247	1,2,4-Trimetilbenzeno ou isômeros 1,2,3- 1,3,5-)	81
14,433	o-Metilestireno	80
14,851	Benzociclopentano	80
15,244	alfa.-Clorindano	86
15,866	Isobutilbenzeno	79
15,970	o-Cresol (ou isômeros m- p-)	96
16,966	m-Cresol (ou isômeros o- p-)	96
17,510	o-Metoxifenol	84

17,539	o-Metoxifenol	83
18,317	2,6-Dimetilfenol (ou isômeros 2,5- 2,3- 2,4- 3,5-)	79
18,697	2-Metilbenzoxazol	83
19,166	(2-Metilpropenil)benzeno	82
19,952	o-Etilfenol (ou isômeros p- m-)	92
20,231	2-Metilindeno	87
20,395	2,4-Xilenol (ou isômeros 3,5- 2,3- 3,4- 2,6-)	94
20,708	n-Pentylbenzene	73
21,311	p-Etilfenol (ou isômeros o- m-)	93
21,395	3,4-Xilenol (ou isômeros 3,5- 2,3- 2,4- 2,6-)	91
21,828	Naftaleno	93
22,530	3,4-Xilenol (ou isômeros 3,5- 2,3- 2,4- 2,6-)	77
24,174	m-Isopropilfenol (ou isômeors o- p-)	87
24,606	1-Etil-4-metoxibenzeno	82
24,630	3-Fenilpropanonitrila	80
24,804	3-Etilfenol, éter metílico	79
26,931	beta.-Metilnaftaleno (ou isômero alfa.-)	93
27,075	2,3-Benzopirrol	94
27,684	beta.-Metilnaftaleno (ou isômero alfa.-)	94
31,114	3-Metil-1H-indol (ou isômeros de posição metil)	93
32,376	1,4-Dimetilnaftaleno (ou isômeros de posição metil)	86
36,333	2-Fenilfenol	81
43,628	[1]Benzofuro[3,2-d]pirimidin-4(3H)-ona	75
50,560	Tetradecanonitrila	89

7.4 Conclusões

No presente estudo, as folhas de batata-doce, biomassa pouco explorada, foram utilizadas pela primeira vez como fonte de matéria-prima para a pirólise, uma solução ecologicamente correta com potencial de converter resíduos em energia limpa.

O rendimento mássico médio dos experimentos de pirólise foi de 35% para bio-óleo, 35% para carvão e 30% para gases. Todos os bio-óleos gerados tiveram pH básico (8-9), sendo esse um resultado interessante por causar menos corrosão nos equipamentos do que os bio-óleos convencionais que possuem pH ácido. Grande parte dos compostos identificados por GC-MS nos bio-óleos são compostos fenólicos, derivados na lignina das folhas de batata-doce. Fenol, etilfenol e naftaleno foram os compostos comuns a todos os bio-óleos produzidos. Com relação ao carvão, notou-se que a pirólise não foi efetiva no desenvolvimento de uma microestrutura, visto que não houve aumento apreciável da área superficial e volume de poros em relação às suas biomassas de origem. Além disso, os carvões gerados são considerados materiais microporosos. Na análise dos gases, foram identificados picos de CO e CO₂ em 350°C e um máximo de CH₄ e H₂ em 550°C. Em 450°C, percebe-se um aumento de N₂ e O₂, o que pode ser devido à degradação de alguns compostos, como por exemplo proteínas.

Verificou-se que os resultados das análises da duplicata da pirólise de folhas de batata-doce não foram reprodutíveis, possivelmente devido a diferentes períodos de colheita e misturas heterogêneas de folhas. Além disso, resultados dos bio-óleos mostraram que não houve uma separação efetiva das fases aquosa e oleosas, sendo necessário um processo de extração para melhor separação. Dessa forma, são necessários novos experimentos para que conclusões possam ser tomadas.

Para trabalhos futuros, sugere-se avaliar o potencial de uso do biochar produzido a partir de folhas de batata-doce na agricultura, realizando análise elementar para posterior estimativa da recalcitrância e do potencial de captura de carbono.

7.5 Referências

ACEVEDO, N. I. A.; ROCHA, M. C. G.; BERTOLINO, L. C. Determinação da área superficial específica e da porosidade de duas amostras de argilas provenientes da bacia de Taubaté-São Paulo. **Brazilian Applied Science Review**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 39–57, 2021.

BRIDGWATER, A. . Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 38, p. 68–94, 2012.

BRUM, L. da S. **Pirólise rápida de folhas de eucalipto com e sem microondas**. 2019. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2019.

EPE. **Potencial Energético dos Resíduos Agropecuários** Ministério de Minas e Energia. [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-372/topico-492/EPE-DEA-IT006_2019 - SIenergia_Potencial Energético dos Resíduos Agropecuários.pdf. .

FAO. **Statistical Website**. [S. l.], 2011. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data>. Acesso em: 18 abr. 2016.

FRIEBEL, J.; KÖPSEL, R. F. W. Fate of nitrogen during pyrolysis of German low rank coals - a parameter study. **Fuel**, [s. l.], v. 78, n. 8, p. 923–932, 1999.

KAPOOR, R. *et al.* Valorization of agricultural waste for biogas based circular economy in India: A research outlook. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 304, n. December 2019, p. 123036, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123036>.

KONG, W. *et al.* Pyrolysis of *Spirulina platensis*, *Tetradesmus obliquus* and *Chlorella vulgaris* by TG-FTIR and Py-GC/MS: Kinetic analysis and pyrolysis behaviour. **Energy**, [s. l.], v. 244, p. 123165, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123165>.

MASIERO, S. S. **Microssinas de Etanol de Batata-Doce: Viabilidade Econômica e Técnica**. 2012. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2012.

MATOVIC, D. Biochar as a viable carbon sequestration option: Global and Canadian perspective. **Energy**, [s. l.], v. 36, n. 4, p. 2011–2016, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2010.09.031>.

MATSUURA, E. N. **Espectroscopia no infravermelho como ferramenta para diferenciação de chá verde agricultura Orgânica e Convencional**. 2017. - Universidade do Vale do Paraíba, [s. l.], 2017.

MEESUK, S. *et al.* Nitrogen conversion of pig compost during pyrolysis. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, [s. l.], v. 46, n. 8, p. 556–561, 2013.

OLIVEIRA, F. R. *et al.* Environmental application of biochar: Current status and perspectives. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 246, p. 110–122, 2017.

RAJPOOT, L. *et al.* An overview of pyrolysis of de-oiled cakes for the production of biochar, bio-oil, and pyro-gas: Current status, challenges, and future perspective. **Bioresource Technology Reports**, [s. l.], v. 19, n. July, p. 101205, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101205>.

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, [s. l.], 2022.

RISSO, R. **Etanol de batata-doce: otimização do pré-processamento da matéria-prima e da hidrólise enzimática**. 2014. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2014.

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, [s. l.], 2016.

SEBBEN, J. A. *et al.* **Separation and Drying of Slurry from Sweet Potato Fermentation**. [S. l.], 2017. Disponível em: <https://proceedings.science/sinaferm/sinaferm-2017/papers/separation-and-drying-of-slurry-from-sweet-potato-fermentation>. Acesso em: 15 maio 2019.

SETTE, P. *et al.* Integral valorization of fruit waste from wine and cider industries. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 242, 2020.

SINGH, N. B.; KUMAR, A.; RAI, S. Potential production of bioenergy from biomass in an Indian perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 39, p. 65–78, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.110>.

SISTEMA IBGE DE RECUPERAÇÃO AUTOMÁTICA (SIDRA). **Produção Agrícola Municipal**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1612>. Acesso em: 12 fev. 2022.

SUÁREZ, S. *et al.* Antioxidant activity, nutritional, and phenolic composition of sweet potato leaves as affected by harvesting period. **International Journal of Food Properties**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 178–188, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10942912.2020.1716796>.

TAGADE, A.; KIRTI, N.; SAWARKAR, A. N. Pyrolysis of agricultural crop residues: An overview of researches by Indian scientific community. **Bioresource Technology Reports**, [s. l.], v. 15, n. May, p. 100761, 2021. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100761>.

TAVARES, K. M. *et al.* Espectroscopia No Infravermelho Médio E Análise Sensorial Aplicada À Detecção De Adulteração De Café Torrado Por Adição De Cascas De Café. **Quim. Nova**, [s. l.], v. 35, n. 6, p. 1164–1168, 2012.

TUMUTEGYEREIZE, P. *et al.* 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**, [s. l.], v. 06, n. 04, p. 93–115, 2016.

WANG, Z. *et al.* Influence of the Addition of Cotton Stalk during Co-pyrolysis with Sewage Sludge on the Properties, Surface Characteristics, and Ecological Risks of Biochars. **Journal of Thermal Science**, [s. l.], v. 28, n. 4, p. 755–762, 2019.

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

WEBER, K.; QUICKER, P. Properties of biochar. **Fuel**, [s. l.], v. 217, p. 240–261, 2018.

WMO; UNEP. **The Intergovernmental Panel on Climate Change**. [s. l.], 2022. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/>. Acesso em: 12 out. 2022.

ZHANG, Y. *et al.* Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass for Bio-Oil Production. **Pyrolysis**, [s. l.], n. July, 2017.

ZHU, X. *et al.* Life-cycle assessment of pyrolysis processes for sustainable production of biochar from agro-residues. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 360, n. July, p. 127601, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127601>.

ZORZI, F. B. **Estudo da separação do revestimento de PVC de fios de cobre por pirólise**. 2020. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2020.

Capítulo 8 – Unidades Modulares de Biorrefinarias Automatizadas Descentralizadas: Modelo de Negócios

Esse capítulo aborda um estudo preliminar da avaliação do potencial de um modelo de negócios que possibilite que os estudos realizados nessa tese se tornem realidade.

8.1 Unidades modulares de biorrefinarias descentralizadas

O grupo de pesquisas GIMSCOP vem estudando e desenvolvendo um novo conceito de biorrefinarias descentralizadas desde 2007. No presente trabalho, foram propostas soluções tecnológicas para o aproveitamento integral da biomassa batata-doce, tanto de sua parte aérea quanto do tubérculo inadequado ao consumo humano, a serem processadas em biorrefinarias. Para que essas soluções virem realidade, é necessário o estudo de um modelo de negócios que permita sua aplicação.

Sabendo-se que a biomassa está disponível de forma descentralizada, propõe-se a implementação de unidades modulares de biorrefinarias a serem alocadas diretamente nas propriedades rurais, e que serão monitoradas remotamente por especialistas em uma central. A unidade modular terá tamanho equivalente a um container (Figura 32), o que facilita seu transporte para instalação na área produtora.



Figura 32: Unidade modular de biorrefinaria.

Os módulos de produção serão automatizados e operados de forma semiautônoma, requerendo apenas uma mão-de-obra não especializada no local. A central dará apoio técnico especializado, bem como ficará responsável pela logística de comercialização e fornecimento de insumos necessários, atendendo cerca de 20 a 40 unidades modulares em um raio de 150 km de distância, conforme ilustrado na Figura 33.

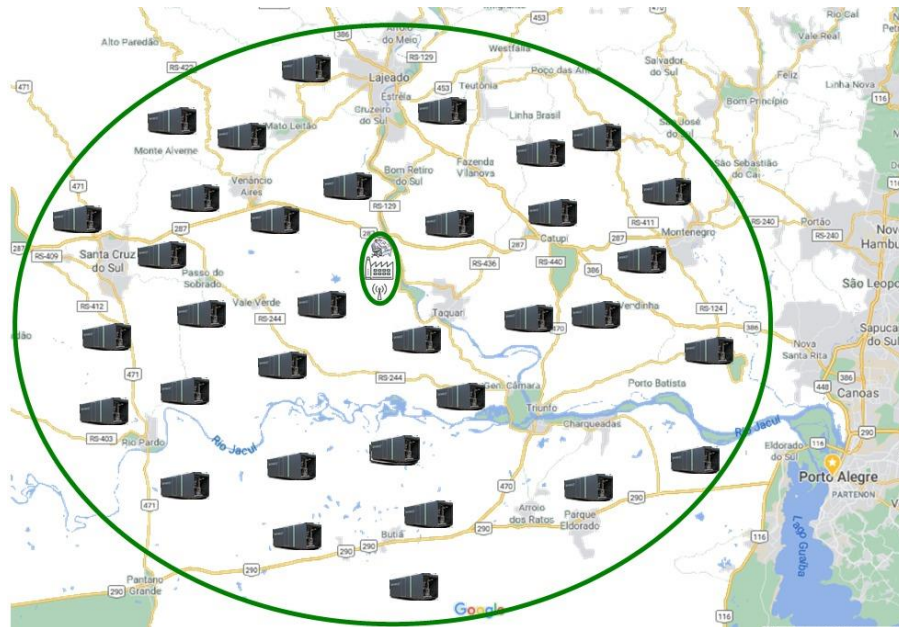


Figura 33: Proposta inicial de distribuição das unidades modulares de produção. Fonte: Adaptado de MORAIS (2021).

As unidades de produção analisadas estão instaladas em pequenas propriedades rurais no Rio Grande do Sul, e estão espalhadas em zonas de alta produtividade agrícola próximas à capital do Estado, tendo como referência os municípios de Triunfo e Lajeado (região do Vale do Taquari). A região também está localizada próximo ao Polo Petroquímico de Triunfo, possibilitando o direcionamento dos produtos para indústrias lá localizadas. A localização da Central foi escolhida às margens do Rio Taquari, sendo seu acesso pelo modal hidroviário até o Estuário do Guaíba de grande relevância. A Central também está próxima do cruzamento das rodovias BR-287 e RS-130, estando, portanto, interligada a outras estradas que direcionam para as demais regiões do Estado e do país. A Central encontra-se próxima ao centro geográfico da região ocupada pelas unidades de produção, minimizando as distâncias e tempos médios entre a Central e as unidades (MORAIS, 2021).

8.2 Marca

A marca de nossa “empresa” foi batizada inicialmente de “*Square Roots*”: “*square*” pois as unidades são quadradas/retangulares, e “*roots*” de raízes, representado os tubérculos a serem processados nessa unidade, e ainda ressignificando o nome que significaria “raiz quadrada” para uma nova identidade, possuindo características de uma marca forte. O logotipo consiste em um quadrado com aberturas que caracterizam movimento circular e uma folha no centro, caracterizando as unidades modulares e e

trazendo a lembrança dos conceitos de sustentabilidade e economia circular com os quais a marca está alinhada. O slogan criado para a marca traduz seu core business: “Transformando resíduos agroalimentares em valor” (Figura 34).



Figura 34: Marca, logotipo e slogan.

8.3 Modelo de negócios

O negócio da Square Roots faz parte do mercado do agronegócio, que no Brasil é responsável por 30% do PIB, totalizando 500 mil dólares em receita. 80% das fazendas brasileiras são familiares, empregando mais de 10 milhões de pessoas, que são o nosso público-alvo (CEPEA, 2022). O modelo de negócios proposto conta com três formas de geração de receita (Figura 35):

1) B2B: Agricultor

Para o agricultor (B2B), será realizada a venda ou o comodato das unidades modulares, bem como será cobrada uma taxa mensal de suporte da unidade prestado pelos especialistas da central.

A fonte de renda por assistência técnica consiste em prestar serviços de manutenção técnica bem como de consultoria e monitoramento remoto das unidades. Para isso, a central deve contar principalmente com colaboradores com conhecimento técnico específico para a manutenção dos equipamentos, para a consultoria e para responsabilidade técnica (ALBANUS, 2021).

2) B2B ou B2B2C: Indústrias Parceiras

No caso de indústrias parceiras, podemos fornecer insumos para uso interno (B2B) ou produtos acabados para serem comercializados ao consumidor final (B2CB2). Por exemplo, podemos fornecer etanol para indústrias farmacêuticas, indústrias químicas e postos de combustível; e, chá e bebidas destiladas para indústrias de alimentos e bebidas. Dessa forma, poderíamos suprir parte da necessidade do etanol da planta de eteno verde da Braskem, fornecer nosso shochu para criar novas bebidas mistas gaseificadas em parceria com a Fruki, e testar uma nova erva-mate contendo chá de folhas de batata-doce com o parceiro Ximango, entre várias outras possíveis aplicações. Vale ressaltar que essas empresas citadas ficam na região mapeada na Figura 33, portanto facilitando a questão logística e mantendo baixos patamares de custos com frete.

A Braskem compra cerca de 500 milhões de litros de etanol por ano para produzir seu plástico verde no Polo Petroquímico de Triunfo. A maior parte do etanol vem do Paraná e

São Paulo, tirando dos cofres gaúchos só em ICMS em torno de R\$ 300 milhões por ano com a operação, chegando até R\$ 1,3 bilhão por ano, se considerado demais operações como frete e custo do etanol. (PETTERLE, 2015). Conforme ilustrado na Figura 33, as unidades de produção e a central tem uma grande proximidade com o Polo de Triunfo, o que permitiria a diminuição dos custos da Braskem com transporte e ICMS.

O etanol produzido a partir de amiláceos, quando comparado com o de cana, apresenta menos álcoois superiores, sendo chamado dessa forma de “álcool fino”. Na indústria de bebidas, o álcool fino é usado principalmente na fabricação de vodca, licores e aperitivos e para a correção do teor alcoólico em vinhos, sendo este o maior mercado. Já nas indústrias de perfumaria é usado desde a extração de princípios ativos naturais até a elaboração dos perfumes. Na indústria farmacêutica é usado na extração de princípios ativos naturais e como diluente. Por ter um preço maior que o álcool hidratado, se procurará farmácias de manipulação e indústrias de cosméticos para uma comercialização direta do etanol. Também será produzido o álcool em gel na central, consistindo-se em outro produto a ser comercializado.

WEBER (2017) desenvolveu uma bebida destilada a partir de batata-doce similar ao shochu, principal bebida destilada consumida na Ásia e que recentemente foi usada na formulação do primeiro soft-drink da Coca-Cola, o Chu-Hi, lançado em 2019 no Japão. A ideia é desenvolver soft-drinks com refrigerantes e fazer uma parceria com a Fruki de Lajeado. Essa unidade produtiva está dentro do ciclo logístico coberto pela central remota ilustrada na Figura 33.

Com relação ao álcool combustível hidratado, embora seja a alternativa menos rentável sob o ponto de vista de comercialização para terceiros, é um produto que tem mercado garantido e que pode se tornar viável caso o programa de incentivo Pró-Etanol seja aprovado. Já para o autoconsumo do agricultor, trata-se de uma ótima possibilidade, pois seu custo cai à metade devido aos impostos que deixam de incidir.

3) B2C: Consumidor Final

Por fim, teremos uma marca própria com o intuito de avançar na cadeia de valor em direção ao consumidor final, comercializando produtos como shochu, álcool em gel e chá de folhas de batata-doce. Os canais de comercialização serão tanto através do varejo físico tradicional, podendo haver uma loja de fábrica, quanto através de um canal de e-commerce.



Figura 35: Formas de geração de receita.

Os pequenos empreendimentos de agronegócios produzem em menor escala, o que geralmente implica uma significativa redução da competitividade em termos de preço final do produto, quando comparados aos grandes empreendimentos rurais. Isso não significa que a pequena produção agropecuária seja economicamente inviável, apenas evidencia que os pequenos negócios de base rural precisam investir decisivamente em inovação (SEBRAE, 2016). As unidades modulares de biorrefinarias descentralizadas são uma solução inovadora, atrativa e rentável que traz maior competitividade aos agricultores familiares. Além disso, 1/3 de todos os alimentos produzidos para consumo humano acabam virando resíduo (FAO, 2012), sendo responsáveis por 10% das emissões de gases estufa (IPCC, 2019). Nossa solução permite reduzir o desperdício de alimentos e emissões e ao mesmo tempo melhorar as condições sociais de pequenos agricultores, estando assim alinhada aos objetivos da Agenda 2030. Sendo assim, deixamos uma mensagem final como nosso propósito: “Square Roots: uma vida melhor para os agricultores familiares. Um mundo mais verde para todos nós” (Figura 36).



Figura 36: Propósito Square Roots.

8.4 Pesquisa de mercado

A fim de validar nossa solução, realizamos uma pesquisa de mercado com nossos potenciais consumidores finais, a respeito dos novos produtos que desenvolvemos a partir de batata-doce. A pesquisa foi dividida em 7 seções:

- 1) Introdução – motivação da pesquisa;
- 2) Hábitos de consumo – hábitos saudáveis, consumo consciente, engajamento ambiental e social;
- 3) Batata-doce – consumo de batata-doce e seus derivados;
- 4) Álcool gel – cenários antes/durante/após pandemia;
- 5) Bebidas alcoólicas – hábitos de consumo, interesse em novos produtos;
- 6) Chá e kombucha – hábitos de consumo, interesse em novos produtos;
- 7) Identificação – perfil dos consumidores que responderam a pesquisa.

A pesquisa completa com todas as perguntas e respostas encontra-se no Apêndice B.

Obtivemos 441 respostas, sendo a maior parte dos respondentes do sexo feminino (67,6%), estado civil solteiro (59,9%). Com relação a escolaridade, a maioria dos respondentes possui ensino superior incompleto (29,7%) ou completo (24,3%), ou pós-graduação (36,5%). As respostas com relação à renda mensal foram muito variadas, não havendo uma categoria de destaque. Apesar da maioria das respostas terem sido de consumidores do RS (89,1%), tivemos um alcance de respostas em 11 estados brasileiros, sendo eles: BA, DF, MS, MG, PR, RJ, RN, RS, SC, SP, SE.

A maioria dos respondentes possui hábitos de vida saudáveis, consumindo com frequência produtos naturais (75,5%) e praticando atividades físicas regularmente (45,2%). Perguntamos o quanto esses consumidores estariam dispostos a pagar a mais por um produto natural, saudável e sustentável, 37,6% afirmaram que pagariam até 20% a mais, 23,1% que pagariam até 10% a mais, e 17,7% que pagariam até 30% a mais. Somente 25 respondentes (5,7%) responderam que não pagariam nada a mais por esses benefícios. Questionados sobre seu grau de engajamento com a preservação do meio ambiente e com a redução de resíduos alimentares, a maioria diz ter um grau de engajamento moderado (46%), seguidos por pessoas com alto grau de engajamento (29,3%). Já com relação a seu grau de motivação em comprar produtos que tragam retorno e melhoria de condições aos agricultores familiares, 41,3% dos respondentes dizem ter um grau alto de motivação, seguidos por 27% com moderado grau de motivação e 24% com grau muito alto de motivação. Esses resultados indicam que pessoas que costumam ter hábitos de vida saudáveis estão dispostas a pagar mais por produtos que tragam benefícios para a sua saúde, para o meio ambiente e para a sociedade.

A respeito da batata-doce, 35,4% dos respondentes costumam incluir esse produto em sua alimentação, enquanto 37,4% diz consumir somente as vezes. Já com relação aos produtos com batata-doce (chips, pão, massa, farinha etc.), a maioria diz que raramente os consome (43,1%).

Nas seções seguintes, apresentamos os produtos que fabricamos a partir de batata-doce e avaliamos o grau de interesse, relevância, inovação e experimentação que os consumidores apresentam em relação a esses produtos. Os resultados estão compilados na Tabela 14.

Tabela 14: Análise de mercado dos produtos feitos de batata-doce.

Produtos de batata-doce	Álcool gel	Bebida destilada	Bebida alcoólica mista gaseificada	Chá de folhas	Kombucha
É um produto que desperta o interesse	81,6%	68,5%	58,7%	68,7%	53,7%
É um produto relevante para mim	55,1%	33,3%	27,4%	39,5%	26,5%
É um produto diferente do que se encontra no mercado	83,9%	83,7%	80,7%	78,7%	65,1%
É um produto que eu compraria para experimentar	86,6%	70,5%	63,7%	76,0%	56,0%

O produto que se destaca em todos os quesitos avaliados é o álcool gel, tendo um interesse de 81,6%, sendo relevante para 55,1%, visto como um produto diferenciado por 83,9% e que seria comprado por 86,6% dos respondentes. Isso se explica pois a pesquisa foi aplicada em 2020, ano em que a pandemia da COVID-19 estava em seu auge e que houve escassez e grande procura de produtos como o álcool gel. Além disso, 71% dos respondentes acreditam que continuará usando álcool gel com frequência após a pandemia. Sugere-se que a parte da pesquisa referente ao álcool gel de batata-doce seja aplicada novamente no cenário pós-pandemia para verificar se o interesse no produto permanece o mesmo.

Com relação às bebidas provenientes de batata-doce, o chá de folhas (68,7%) e a bebida destilada (68,5%) se destacam no quesito interesse, seguidas pela bebida alcoólica mista gaseificada (58,7%) e pela kombucha (53,7%).

Já a respeito da relevância, nenhuma bebida apresentou grande destaque, sendo o chá de folhas de batata-doce a bebida com maior relevância para os consumidores (39,5%), seguido pela bebida destilada (33,3%), enquanto a bebida alcoólica mista gaseificada (27,4%) e kombucha (26,5%) apresentam ainda menores relevâncias.

O interesse e a relevância estão relacionados diretamente com a frequência com que essas bebidas são consumidas. 57,2% dos respondentes dizem consumir chá com

frequência, sendo que 40,4% costumam colocar chá no chimarrão. Para a bebida destilada e para a bebida alcoólica mista gaseificada esse número cai para 13,6% e 9,8%, respectivamente. Com relação à kombucha que, apesar de seu crescimento, ainda é considerada uma bebida ainda relativamente nova no mercado, 78,7% dos respondentes nunca experimentaram a bebida e somente 4,6% a consomem com frequência.

No quesito diferenciação, todas as bebidas apresentaram bons resultados, sendo o mais alto referente à bebida destilada (83,7%), seguido pela bebida alcoólica mista gaseificada (80,7%), o chá de folhas (78,7%) e a kombucha (65,1%). Dessa forma, todos os nossos produtos são vistos como produtos inovadores no mercado.

Por fim, todos os produtos geraram curiosidade suficiente para que cada um dos produtos seja comprado para experimentação pela maior parte dos respondentes. A bebida com maior intenção de compra foi o chá de folhas de batata-doce (76%), seguida pela bebida destilada (70,5%), pela bebida alcoólica mista gaseificada (63,7%) e pela kombucha (56%), o que mostra o potencial de comercialização desses produtos.

8.5 Premiações

O conceito inovador de unidades modulares de biorrefinarias automatizadas tem tido uma ótima receptividade, sendo premiado no concurso *Falling Walls Lab Brazil 2020* com o 3º lugar, prêmio DAAD de empreendedorismo e prêmio do público. Para detalhes veja: <http://www.ufrgs.br/ufrgs/noticias/estudante-da-ufrgs-conquista-tres-premios-em-concurso-alemao-que-elege-inovadores-do-ano>, e para assistir ao pitch: <https://youtu.be/qpGVmZbV-X0>.

A conquista do prêmio DAAD de empreendedorismo permitiu a participação no evento *DAAD Innovation Week 2020*, no qual o projeto foi novamente premiado, vencendo o 1º lugar na competição de pitches e o prêmio do público. Para detalhes veja: <https://www.ufrgs.br/proir/doutoranda-da-ufrgs-vence-competicao-internacional-de-empendedorismo/>, e para assistir ao pitch: <https://www.youtube.com/watch?v=vuWnACv3bqM>.

Por fim, o projeto também foi premiado na Maratona de Empreendedorismo 2020 da UFRGS, sendo agraciado com a 1ª colocação na categoria ideação. Para detalhes veja: <https://www.ufrgs.br/empreendedorismo/pitchday-2020/>.

8.6 Nível de desenvolvimento e próximas etapas

Até então foi estudado o processo de conversão de batata-doce residual, isto é, aquelas que não são destinadas ao mercado consumidor como alimento, para a produção de etanol, bebida destilada e álcool gel a nível laboratorial, com base nos conceitos de economia circular e entendimento do modelo de negócio.

Com estes estudos, consideramos que nos encontramos atualmente no estágio de maturidade tecnológico TRL 4. O próximo passo é construir uma unidade de

demonstração que evidencie o potencial da tecnologia em ambiente operacional, alcançando TRL 7 (Figura 37).

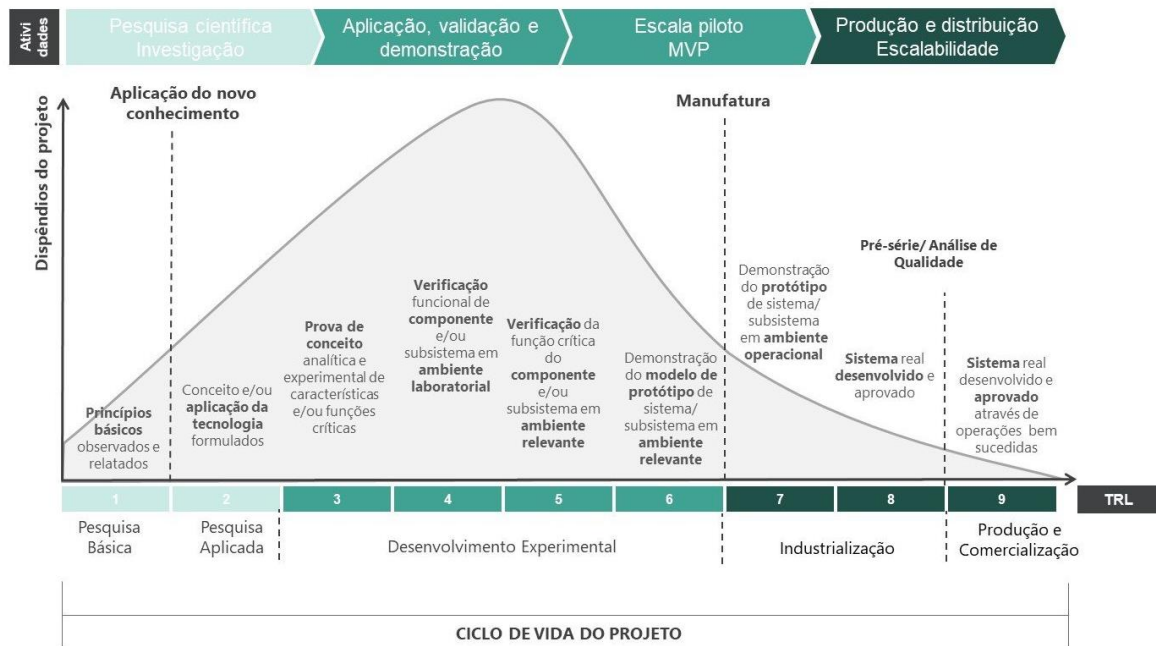


Figura 37: Nível de maturidade tecnológica (TRL) e ciclo de vida de um projeto. Fonte: ABGI BRASIL (2019).

Por fim, a proposta utiliza o estudo de caso da batata-doce, mas se aplica a qualquer matéria-prima, seja fonte amilácea ou sacarina, que passe pelos processos fermentativo e de purificação, como por exemplo, mandioca, sorgo sacarino, arroz, trigo, batata etc.

8.7 Referências

ABGI BRASIL. **TRL: Recursos financeiros por níveis de maturidade tecnológica.** [S. l.], 2019. Disponível em: <https://brasil.abgi-group.com/radar-inovacao/artigos-estudos/trl-recursos-financeiros-por-niveis-de-maturidade-tecnologica/>. Acesso em: 7 out. 2022.

ALBANUS, A. L. A. **Análise econômica de unidades modulares para biorrefinarias descentralizadas.** 2021. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2021.

CEPEA. **PIB do Agronegócio Brasileiro.** [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx>. Acesso em: 9 set. 2022.

FAO. **Key facts on food loss and waste you should know.** [S. l.: s. n.], 2012. Disponível em: <http://www.fao.org/save-food/resources/keyfindings/en/>.

IPCC. **Climate Change and Land.** [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/srccl/>.

MORAIS, P. F. **Logística do escoamento da produção em biorrefinarias descentralizadas.**

2021. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2021.

PETTERLE, É. C. **Produção descentralizada de etanol visando suprir a planta de eteno verde da Braskem.** 2015. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2015. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/127797>.

SEBRAE. **O desafio da inovação para os pequenos produtores.** [S. l.], 2016. Disponível em: <https://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/artigos/o-desafio-da-inovacao-para-os-pequenos-produtores,d76d438af1c92410VgnVCM100000b272010aRCRD>. Acesso em: 8 out. 2022.

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

Capítulo 9 – Considerações Finais

9.1 Conclusões

Neste trabalho foram propostas soluções para o aproveitamento integral da biomassa batata-doce por meio do processamento em biorrefinarias descentralizadas, visando gerar produtos de alto valor agregado e com potencial de comercialização, de acordo com os conceitos da economia circular.

Foram realizadas análises de viabilidade técnico-econômica da produção de etanol e de bebida destilada a partir de batata-doce residual, e da utilização do etanol para produção de álcool gel, produto esse com alta demanda devido à pandemia de COVID-19, resultando em indicadores de investimento (VPL, TIR e payback) positivos.

Utilizando as folhas de batata-doce, foi possível produzir chá e kombucha. O chá de folhas de batata-doce apresentou teor fenólico total superior aos chás de ervas comerciais avaliados e atividade antioxidante semelhante aos chás de camomila e erva-doce. Para a kombucha, pode ser utilizado um blend de até 75% de chá de folhas de batata-doce/chá verde e ainda obter um teor de compostos fenólicos similar ao das kombuchas comerciais. O perfil fenólico de ambos os produtos, determinado em LC-MS, consistiu em: ácidos quínico, clorogênico, dicafeoilquínico, cafeico e azelaico; rutina e um composto derivado da quercetina. Esses compostos apresentam diversos benefícios à saúde, sugerindo que a produção de chá e kombucha a partir de folhas de batata-doce é uma excelente oportunidade de estimular o consumo e agregar valor a esse material.

A parte aérea da batata-doce também foi utilizada para a produção de bio-óleo, biochar e gás de pirólise, através do processo de pirólise. O rendimento mássico médio dos produtos de pirólise foi de 35% para bio-óleo, 35% para carvão e 30% para gases. Todos os bio-óleos gerados tiveram pH básico (8-9), sendo interessante por causar menos corrosão nos equipamentos do que os bio-óleos convencionais que possuem pH ácido. A maioria dos compostos identificados por GC-MS nos bio-óleos são compostos fenólicos, derivados na lignina das folhas de batata-doce. Os carvões gerados são microporosos e não tiveram aumento apreciável da área superficial e volume de poros em relação às suas biomassas geradoras. Na análise dos gases, foram identificados picos de CO e CO₂ em 350°C e um máximo de CH₄ e H₂ em 550°C.

Por fim, estruturou-se um modelo de negócios preliminar para avaliar de que forma o conceito de unidades modulares de biorrefinarias descentralizadas pode se tornar rentável e atrativo, propondo uma solução em que a ciência desenvolvida na academia possa se transformar em um negócio de fato no futuro, contribuindo para o crescimento socioeconômico do nosso país.

A biorrefinaria de batata-doce é um modelo sustentável que contribui para o desenvolvimento do setor agroalimentar ao proporcionar novos negócios e consequente criação de empregos. Também leva à redução de resíduos e das emissões de gases de efeito estufa, produzindo recursos renováveis e produtos comercializáveis, atingindo assim os objetivos da economia circular.

Dessa forma, este trabalho atingiu todos os seus objetivos com sucesso, gerando, além disso, conteúdo para cinco artigos científicos, e sendo agraciado com seis premiações, dando visibilidade ao trabalho e aos estudos desenvolvidos no grupo de pesquisa GIMSCOP.

9.2 Sugestões de trabalhos futuros

Para trabalhos futuros que deem seguimento aos estudos desenvolvidos nesse trabalho, sugerem-se os seguintes pontos:

- Realizar análise sensorial dos cinco blends de kombucha produzidos, a fim de avaliar sua aceitação pelos consumidores;
- Analisar a capacidade antioxidante dos chás e kombucha produzidos neste trabalho por outros métodos como ORAC e FRAP;
- Sintetizar, analisar e estudar as aplicações de pontos quânticos de carbono a partir de batata-doce, com base na revisão bibliográfica apresentada no Apêndice II;
- Utilizar os resíduos de batata-doce para a produção de biogás por digestão anaeróbia;
- Estudar o efeito da torrefação como pré-tratamento do processo de pirólise de folhas de batata-doce;
- Produzir uma bebida mista gaseificada, baseada no chu-hi, a partir do shochu de batata-doce;
- Estudar o sistema de destilação multivessel para aplicação nas unidades modulares de biorrefinarias;
- Realizar análise de ciclo de vida da biorrefinaria proposta;
- Construir uma planta de demonstração em escala comercial para validar os estudos realizados nessa tese.

APÊNDICES

APÊNDICE A – SÍNTESE, ANÁLISE E APLICAÇÕES DOS PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO NA INDÚSTRIA DE BIOPROCESSOS: UMA REVISÃO

Nota: Pontos quânticos de carbono a partir de batata-doce seriam sintetizados e analisados no laboratório do Prof. Roger Leblanc na University of Miami, durante período de doutorado sanduíche de seis meses, de março de 2020 até agosto de 2020. Porém, devido à pandemia da COVID-19 e às restrições por ela causadas, o doutorado sanduíche (processo número 88887.467137/2019-00) foi cancelado e os trabalhos experimentais não foram realizados. Assim, esse capítulo trata da revisão teórica da síntese, análise e aplicações dos pontos quânticos de carbono na indústria de bioprocessos, que servirá como base para trabalhos futuros.

9.3 Revisão Teórica

9.3.1 Pontos quânticos de carbono (PQC ou C-dots)

Os pontos quânticos de carbono (PQC ou *C-dots*) são nanomateriais que exibem fluorescência, sendo partículas quase esféricas e com tamanho abaixo de 10 nm. Os PQC combinam as propriedades óticas dos pontos quânticos e as propriedades eletrônicas de materiais carbonáceos, os distinguindo de pontos quânticos semicondutores tradicionais ou outros nanomateriais de carbono (grafeno e nanotubos de carbono) (WANG, R. *et al.*, 2017). As partículas de carbono são distribuídas nos arranjos sp^2/sp^3 e grupos oxigenados, nitrogenados e outros, em sua estrutura. A composição química vai depender do precursor e também das condições de preparação (ROSSINI; MILANI; PEZZA, 2019; VAZ *et al.*, 2015; WANG, R. *et al.*, 2017).

O interesse em aplicações tecnológicas se deve as diversas propriedades dos PQC: elevada solubilidade em água, inércia química, possibilidade de funcionalização, resistentes à fotodegradação, baixa toxicidade, biocompatibilidade, além da fluorescência, cuja intensidade depende do comprimento de onda de excitação e do meio no qual as nanopartículas se encontram.

Diversas aplicações encontradas na literatura testam os PQC como sensores. No GIMSCOP temos também uma linha de pesquisa já estabelecida cujo objetivo é desenvolver técnicas e sensores para monitoração on-line de processos o que permite viabilizar ou melhorar o controle do processo baseado em espectroscopia ótica (Masiero *et al.*, 2013; Pessoa *et al.*, 2015; Ranzan, 2014; Ranzan *et al.*, 2015a, 2015b, 2012; L. Ranzan *et al.*, 2017; Sebben *et al.*, 2018). Para tanto, é aplicada espectroscopia por fluorescência, infravermelho e Raman em conjunto com modelos quimiométricos. A atratividade de sensores ópticos em relação a sensores convencionais reside nas vantagens de sua utilização, principalmente sua imunidade eletromagnética às

interferências, permitindo a construção de equipamentos não invasivos, de monitoramento remoto, contínuos, com tamanho reduzido e capazes de mensurar simultaneamente diversas grandezas de interesse (SKIBSTED *et al.*, 2001; WONG *et al.*, 2014).

Este ferramental é de suma importância para a indústria de bioprocessos, cujo desenvolvimento e aprimoramento é primordial para uma economia baseada em biomassa. A produção em grande escala de produtos biotecnológicos passa pela melhoria operacional, a qual pode ser alcançada através da modelagem, otimização e controle do processo produtivo. Para o desenvolvimento de modelos representativos é fundamental que se tenham medidas confiáveis em tempo real de biomassa, substratos e produtos. Essas medições são difíceis de serem obtidas, consistindo no principal entrave para o controle automático de bioprocessos, que apresentam características particulares como: complexidade do metabolismo microbiano, uso frequente de batelada e batelada alimentada, disponibilidade limitada de sensores esterilizáveis on-line para medição de variáveis de processos importantes como concentração de substratos, células e produtos.

Neste contexto, sabendo que ocorre alteração da intensidade de fluorescência dos PQC com a variação da concentração de glicose, pretende-se testar as nanopartículas sintetizadas para aplicação como sensor de açúcares em soluções puras e soluções mistas (meios de cultura contendo outros componentes, além de açúcares). O diferencial proposto será aplicar os PQC sintetizados para o monitoramento on-line de bioprocessos, aplicação ainda não estudada na literatura.

Ao pesquisar no SCOPUS por artigos que contenham no título “c-dot” ou “carbon quantum dot” obtêm-se 2507 artigos. Deste total, 28 envolvem pesquisadores brasileiros, sendo apenas 3 do Rio Grande do Sul. Dos 28 artigos, 7 tratam de nanotubos de carbono, 5 são trabalhos apenas teóricos, 8 fazem a síntese a partir de componentes puros, 2 são *reviews*, 1 usa magnetita e apenas 5 aproveitam resíduos. E dentre os resíduos (turfa, beterraba, goma do cajueiro, esterco, e quitina e quitosana de conchas industriais de camarão branco) nenhum envolve batata-doce nem aplicação como sensor de açúcares (ANDRADE *et al.*, 2016; BOTELHO *et al.*, 2019; Efficient electrochemical biosensors for ethynylestradiol based on the laccase enzyme supported on single walled carbon nanotubes decorated with nanocrystalline carbon quantum dots CANEVARI *et al.*, 2016; High performance electrochemical sensors for dopamine and epinephrine using nanocrystalline carbon quantum dots obtained under controlled chronoamperometric conditions 2016, 2017; CARNEIRO CRUZ *et al.*, 2019; CARNEIRO *et al.*, 2019; CASTRO *et al.*, 2013, 2017; CRACO *et al.*, 2016; D’ANGELIS DO E. S. BARBOSA *et al.*, 2015; DA COSTA *et al.*, 2018; FREIRE *et al.*, 2018; GOMES *et al.*, 2019; GRIMM; LATGÉ; VENEZUELA, 2007; MACHADO *et al.*, 2015; PIRES *et al.*, 2015; RACKAUSKAS *et al.*, 2015; RAMOS *et al.*, 2014; ROCHA *et al.*, 2002; Electronic states in zigzag carbon nanotube quantum dots ROCHA; DARGAM; LATGÉ, 2002; Carbon nanotube quantum dots 2002; ROCHA; LATGÉ; CHICO, 2005; SANTOS *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2019; TAZAWA *et al.*, 2018; VIEIRA *et al.*, 2015, 2017).

Desta forma, existe uma grande janela de oportunidade para aproveitar resíduos importantes para o Rio Grande do Sul e para o Brasil, com uma aplicação que se adapta aos mais diversos tipos de indústria, desde alimentos, bebidas, biocombustíveis até saúde.

Foram encontrados apenas dois artigos na literatura sobre produção de PQC a partir de batata-doce. Shen *et al.* (SHEN *et al.*, 2017) utilizaram batata-doce in natura (no artigo não especificam o tipo de batata-doce) para produzir pontos de carbono com aplicação como sensor para íon Fe^{3+} e marcador de imagens celulares. Os autores conseguiram obter nanopartículas com rendimento quântico de 8,64%. Os PQC não exibiram toxicidade até o limite de 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Nesta concentração os mesmos foram aplicados como marcadores para obtenção de imagens celulares. A detecção de íon Fe^{3+} se dá pelo efeito de *quenching*, isto é, à medida que a concentração do íon aumenta a intensidade de fluorescência diminui, com relação linear na faixa de 1 a 100 μM do íon, com limite inferior de detecção de 0,32 μM . O método de síntese empregado foi o tratamento hidrotérmico do que os autores chamaram de extrato de batata-doce. O mesmo foi obtido da seguinte forma: a batata foi picada e misturada com água deionizada. Esta mistura foi processada para redução de tamanho e aquecida por 3h a 80°C, com agitação. Depois da centrifugação, o sobrenadante foi autoclavado por 18h a 180°C. A mistura resultante foi centrifugada, filtrada e dialisada para obtenção dos PQC. Em outro trabalho, Wang *et al.* (WANG *et al.*, 2016) sintetizaram nanopartículas de prata utilizando o extrato de batata-doce roxa para aplicação antimicrobiana. O método de síntese foi simples: 1 mL do extrato aquoso (5 g de batata-doce em 100 mL água fervido por 1 hora) e 20 mL de AgNO_3 foram misturados e mantidos sob agitação contínua a 92°C.

9.3.2 Síntese

Os procedimentos de síntese para pontos quânticos de carbono (PQC) podem ser divididos em dois grupos principais: métodos *top-down* e *bottom-up*. As rotas de síntese *top-down* envolvem a quebra ou corte de precursores de carbono a granel em partículas nanométricas. As abordagens de ablação a laser, oxidação eletroquímica, hidrotérmica e descarga em arco são os métodos *top-down* mais comuns empregados na preparação de PQC. Enquanto isso, estratégias *bottom-up* incluem pirólise direta, pirólise assistida por micro-ondas, abordagens de micelas reversas e métodos de rota suportados. As vantagens e desvantagens dos diferentes métodos de síntese estão resumidas na Tabela 15 (CHAN; YAP; YONG, 2018-).

Tabela 15: Resumo das vantagens e desvantagens de diferentes métodos de síntese de PQC.
Fonte: CHAN; YAP; YONG (2018).

Método de Síntese	Vantagens	Desvantagens
	Configuração experimental simples	
Ablação a laser	Pode produzir partículas com tamanho diferente alterando parâmetros experimentais	Baixo rendimento
Descarga em arco	Pode ser obtido a partir dos subprodutos da purificação de nanotubos de carbono	Fuligem com descarga de arco contém impurezas que devem ser removidas Equipamento caro
Abordagem eletroquímica	Baixo custo Alta produção Fácil manipulação	Dopagem com heteroátomos é difícil
Oxidação química	Requer equipamento barato Produção em larga escala	Passos tediosos Reagentes tóxicos Requer ácido/base forte
Hidrotérmico	Baixo custo Fácil de manipular parâmetros como temperatura, tempo e pressão do recipiente	Duração longa da síntese
Pirólise de precursores	Procedimento simples Duração de síntese curta	Difícil de atingir altas temperaturas para reação aquosa usando forno de micro-ondas doméstico A pirólise simples é difícil de ser ampliada devido ao aquecimento irregular Ampla distribuição de tamanho
Micelas reversas	Pode ser realizado em temperatura ambiente	Etapas complicadas envolvidas
Modelo suportado	Tamanhos uniformes de partículas	Etapas complicadas envolvidas Requer etapas adicionais de passivação Difícil de purificar

A carbonização hidrotérmica ou carbonização solvo-térmica é uma rota de baixo custo, ecologicamente correta e não tóxica para produzir novos materiais à base de carbono a partir de vários precursores (HU *et al.*, 2010; TITIRICI; ANTONIETTI, 2010). Tipicamente, uma solução de precursor orgânico é selada e reagida em um reator

hidrotérmico em alta temperatura. Carbonização solvo-térmica seguida de extração com um solvente orgânico é uma abordagem popular para preparar PQC. Tipicamente, os compostos de produção de carbono são submetidos a tratamento térmico em solventes orgânicos de alto ponto de ebulição, seguido de extração e concentração (BHUNIA *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2013).

9.3.3 Caracterização

Métodos analíticos variados são rotineiramente aplicados para caracterizar os PQC e suas propriedades físicas, para visualizar a organização cristalina dos átomos de carbono e para identificar o tipo e a abundância de unidades funcionais exibidas na superfície dos PQC. A caracterização de PQC é essencial para obter uma melhor compreensão dos mecanismos associados às propriedades físicas únicas dessas nanopartículas (JELINEK, 2017).

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) tem sido uma técnica primária para a visualização de pontos de carbono, fornecendo informações importantes sobre a morfologia das partículas, distribuição de tamanho e organização cristalina. Experimentos TEM de alta resolução (HRTEM) foram aplicados para confirmar a periodicidade do núcleo gráfico, refletindo sua natureza cristalina. A Figura 38 (a) apresenta uma imagem HRTEM de um PQC, apresentando os planos de rede de grafite do núcleo de carbono (JELINEK, 2017).

A difração de raios-X (DRX) é outra importante ferramenta estrutural para avaliação da natureza cristalina dos PQC. O DRX fornece informações sobre as dimensões da célula unitária e o espaçamento de cristal dentro dos núcleos de carbono cristalino. A Figura 38 (b) representa um padrão de DRX representativo, mostrando um pico de difração em torno de 20° refletindo a estrutura gráfica cristalina. O pico de DRX aponta, de fato, para um espaçamento de 0,45 nm que é maior que o grafite a granel (0,35 nm), indicando certo caráter amorfo dos PQC sintetizados (JELINEK, 2017).

O espalhamento Raman revela as características estruturais dos átomos de carbono dentro dos PQC. Um espectro Raman típico de PQC é mostrado na Figura 38 (c), apresentando dois picos correspondentes às bandas D e G, respectivamente. A banda D a cerca de 1350 cm^{-1} é atribuída a carbonos sp^2 desordenados, enquanto a banda G a cerca de 1600 cm^{-1} surge do modo de vibração de alongamento no plano E_{2g} de carbonos de grafite cristalinos. A razão das intensidades (I_D/I_G) das bandas características de Raman pode ser utilizada para estudar as propriedades estruturais da estrutura de carbono, particularmente o grau de cristalinidade e abundância relativa de átomos de carbono centrais versus átomos de superfície (JELINEK, 2017).

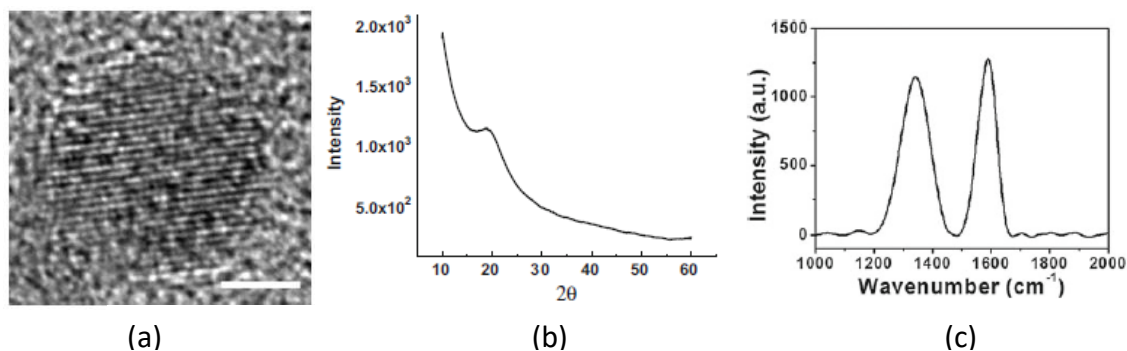


Figura 38: (a) Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) de um PQC. Barra de escala corresponde a 2 nm; (b) Padrão de difração de raios X de uma amostra de PQC; (c) Espectro Raman de uma amostra de PQC. Fonte: Jelinek (2017).

Grupos funcionais de superfície podem ser determinados usando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ou espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) fornece informações sobre unidades atômicas específicas presentes na superfície dos PQC. Um exemplo de uma análise XPS é fornecido na Figura 39. A análise espectral revela as unidades distintas de nitrogênio, oxigênio e carbono exibidas na superfície do PQC. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) geralmente complementa o XPS, iluminando unidades funcionais distintas através da gravação de bandas de vibração típicas (Figura 40) (JELINEK, 2017). Tipicamente, bandas como C-O, C=O e C-OH podem existir na superfície e geralmente são introduzidas a partir dos precursores durante o processo de síntese. Além disso, grupos funcionais específicos também podem ser introduzidos na superfície de PQC selecionando precursores de carbono adequados ou precursores de dopantes para o processo de síntese (CHAN; YAP; YONG, 2018-).

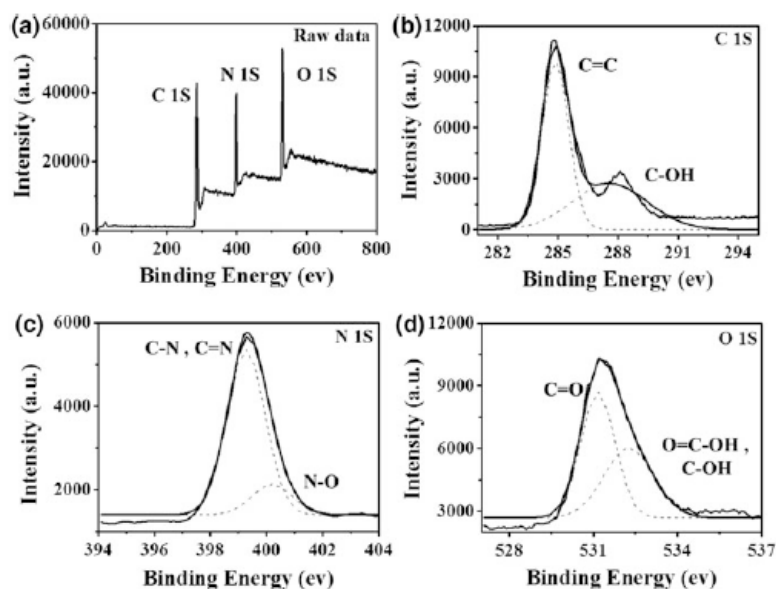


Figura 39: Espectros foto-eletrônicos de raios X (XPS) de PQC. Fonte: Jelinek (2017).

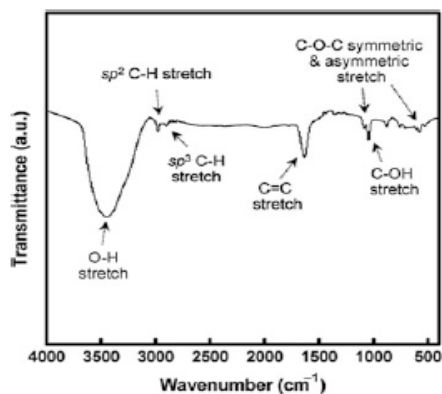


Figura 40: Espectro infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de PQC. Fonte: Jelinek (2017).

Os PQC mostram tipicamente absorção óptica na região UV com uma cauda que se estende até a faixa visível (Figura 41 (a)). Pode haver alguns ombros atribuídos à transição π - π^* das ligações C=C, a transição n - π^* das ligações C=O e/ou outras (Wang & Hu, 2014). Espectros de absorção UV-Vis são registrados por um espectrofotômetro UV-Vis.

Uma das características mais fascinantes dos PQC, tanto de perspectivas fundamentais quanto orientadas para aplicações, é a fotoluminescência (Figura 41 (b)). Na maioria dos casos de estudo inicial, uma característica única da fotoluminescência de PQC é a clara dependência de do comprimento de onda de excitação e intensidade de emissão (Wang & Hu, 2014). As medidas de fotoluminescência são realizadas em um espectrofluorímetro.

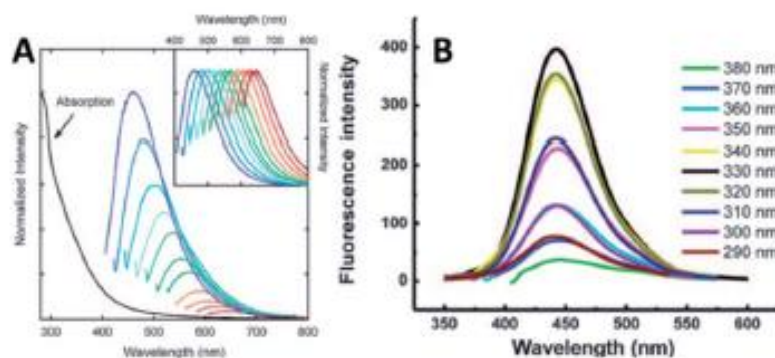


Figura 41: (a) Absorbância e espectros de fotoluminescência com comprimentos de onda de excitação cada vez mais longos (em incrementos de 20 nm a partir de 400 nm) de PQC de 5 nm em uma solução aquosa (inset mostra os espectros de fotoluminescência normalizados); (b) Fotoluminescência de PQC de 1,9nm em diferentes comprimentos de onda de excitação de 290-380 nm. Fonte: Wang & Hu (2014).

9.3.4 Aplicação

Diversos biosensores baseados em PQC foram desenvolvidos na área de qualidade e segurança alimentar. Os princípios comuns desses biosensores baseados em PQC podem ser divididos em quatro tipos: 1) extinção direta de fluorescência (*turn off*); 2) realce

direto da fluorescência (*turn on*); 3) recuperação de fluorescência (*off-on*); 4) extinção da fluorescência novamente (*off-on-off*). Geralmente, os mecanismos de extinção de fluorescência incluem extinção dinâmica, extinção estática, transferência de energia de ressonância de fluorescência (FRET) e o efeito de filtro interno (IFE) (ZU *et al.*, 2017). A extinção dinâmica refere-se ao estado excitado dos PQC que retorna ao estado fundamental por colisão com o extintor, resultando em transferência de energia/transferência de carga (ET/CT), enquanto a extinção estática ocorre quando os PQC formam um complexo não fluorescente no estado fundamental com o extintor. Ao contrário destes dois mecanismos, FRET e IFE requerem dois fatores vitais, a sobreposição de espectro e a distância entre PQC e extintor (receptor). O FRET ocorre a menos de 10 nm de distância, enquanto o IFE ocorre a mais de 20 nm de distância (Shi *et al.*, 2019).

Alguns alvos extinguem/aumentam a fluorescência de PQC diretamente, permitindo simplesmente o design de sensores para alguns alvos (íons metálicos, drogas veterinárias, bactérias e alguns componentes funcionais em alimentos) (BARATI; SHAMSIPUR; ABDOLLAHI, 2015; FENG *et al.*, 2015; KUNDU *et al.*, 2016; SHI *et al.*, 2016). A estratégia de recuperação de fluorescência (*off-on*) significa que a fluorescência dos PQC é restaurada após a adição do alvo em um sistema de extinção de fluorescência. A estratégia de extinção da fluorescência novamente (*off-on-off*) depende do inibidor, restaurador e alvo, onde a fluorescência se recupera devido à interação entre o inibidor e o restaurador e, em seguida, reage novamente devido à interação mais forte entre o alvo e o restaurador. As estratégias “*off-on*” e “*off-on-off*” podem ser aplicadas para detectar outros alvos (como ânions, pesticidas, medicamentos veterinários e alguns componentes funcionais em alimentos) (BORSE *et al.*, 2017; GAO *et al.*, 2015).

Um dos exemplos de aplicações dos PQC é na detecção de açúcares. A catálise da glicose oxidase (GOx) para a glicose, acompanhada pela produção de H₂O₂, desempenha um papel fundamental na detecção sensível de glicose. Shan *et al.* (2014) demonstraram que os PQC dopados com boro foram usados para detectar glicose na presença de GOx (SHAN *et al.*, 2014). Os resultados mostraram que a transferência de carga entre PQC e H₂O₂ foi responsável pela extinção de fluorescência dos PQC. Da mesma forma, a introdução de PQC, Fe²⁺ e GOx em uma solução de glicose também levou à extinção de fluorescência, resultante da oxidação da superfície de PQC por radicais hidroxila. Consequentemente, os radicais hidroxila da reação entre H₂O₂ e Fe²⁺ são cruciais para a detecção sensível de glicose (Wang *et al.*, 2017). Além disso, um efeito de extinção de fluorescência foi aplicado para analisar galactose com a ajuda da interação entre unidades de diol cis-conformacionais em galactose e ácido borônico na superfície de PQC (YANG *et al.*, 2016). Também, Rossini *et al.* (2019) descreveram PQC sintetizados a partir de ácido cítrico e tiramina usando uma rota de aquecimento por microondas em uma etapa. Sob irradiação UV, o PQC apresentou emissão azul que foi extinta na presença de H₂O₂ e peroxidase. Esta propriedade foi usada para quantificar a glicose em amostras biológicas, usando um procedimento de adição padrão empregando uma plataforma de papel e o H₂O₂ formado na reação enzimática com a glicose oxidase (ROSSINI; MILANI; PEZZA, 2019).

Neste contexto, percebe-se o potencial de utilização dos PQC para o monitoramento on-line de bioprocessos. Para tanto, depois da síntese das nanopartículas será necessário verificar se as propriedades das mesmas são mantidas após o processo padrão de esterilização de meio de cultivo (121°C, 20 minutos). Em caso positivo, seria possível inserir os PQC diretamente no meio de cultura e utilizar uma sonda de fluorescência acoplada a fibra ótica para monitorar as variações da intensidade de fluorescência em função da variação da concentração de glicose no meio. Foram encontrados trabalhos utilizando PQC para detecção de açúcares em amostras de soro e urina certificadas (ROSSINI; MILANI; PEZZA, 2019), soro de sangue humano (ZHAI *et al.*, 2018; ZHENG *et al.*, 2018) e suco de maçã (Wang *et al.*, 2017), mas nenhuma aplicação para monitoramento online de bioprocessos, sendo esta proposta de trabalho futuro o diferencial proposto.

9.4 Referências

ANDRADE, G R S *et al.* Synthesis of green-emitting carbon quantum dots with excitation wavelength dependent photoluminescence obtained from aqueous beetroot extract. *In: ,* 2016. **MRS Advances**. [S. l.: s. n.], 2016. p. 1371–1376.

BARATI, Ali; SHAMSIPUR, Mojtaba; ABDOLLAHI, Hamid. Hemoglobin detection using carbon dots as a fluorescence probe. **Biosensors and Bioelectronic**, [s. l.], v. 71, p. 470–475, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2015.04.073>.

BHUNIA, Susanta Kumar *et al.* Carbon Nanoparticle-based Fluorescent Bioimaging Probes. **SCIENTIFIC REPORTS**, [s. l.], v. 3, p. 1473, 2013.

BORSE, Vivek *et al.* N-doped multi-fluorescent carbon dots for ‘turn off-on’ silver-biothiol dual sensing and mammalian cell imaging application. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, [s. l.], v. 248, p. 481–492, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.158>.

BOTELHO, Chirlene Nascimento *et al.* Photoelectrochemical-assisted determination of caffeic acid exploiting a composite based on carbon nanotubes, cadmium telluride quantum dots, and titanium dioxide. **Analytical Methods**, [s. l.], v. 11, p. 4775–4784, 2019.

CANEVARI, T C *et al.* Efficient electrochemical biosensors for ethynylestradiol based on the laccase enzyme supported on single walled carbon nanotubes decorated with nanocrystalline carbon quantum dots. **Analytical Methods**, [s. l.], v. 8, n. 39, p. 7254–7259, 2016.

CANEVARI, T C *et al.* High performance electrochemical sensors for dopamine and epinephrine using nanocrystalline carbon quantum dots obtained under controlled chronoamperometric conditions. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 209, p. 464–470, 2016.

CANEVARI, T C *et al.* Magnetite Nanoparticles Bonded Carbon Quantum Dots Magnetically Confined onto Screen Printed Carbon Electrodes and their Performance as Electrochemical Sensor for NADH. **Electroanalysis**, [s. l.], v. 29, n. 8, p. 1968–1975, 2017.

CARNEIRO, S V *et al.* Sensing strategy based on Carbon Quantum Dots obtained from riboflavin for the identification of pesticides. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, [s. l.], v. 301, p. 127149, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127149>.

CARNEIRO CRUZ, A A *et al.* Fluorescence Based Platform to Discriminate Protein Using Carbon Quantum Dots. **ChemistrySelect**, [s. l.], v. 4, n. 19, p. 5619–5627, 2019.

CASTRO, H P S *et al.* Optical characterization of carbon quantum dots in colloidal suspensions. **Optical Materials Express**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 401–408, 2017.

CASTRO, H P S *et al.* Synthesis and optical characterization of fluorescent C-dots onto ionic liquids. *In:* , 2013. **Optics InfoBase Conference Papers**. [S. l.: s. n.], 2013.

CHAN, Kok Ken; YAP, Stephanie Hui Kit; YONG, Ken-Tye. **Biogreen Synthesis of Carbon Dots for Biotechnology and Nanomedicine Applications**. [S. l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2018-. ISSN 2150-5551. v. 10 Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40820-018-0223-3>.

CRACO, L *et al.* Electronic states in an atomistic carbon quantum dot patterned in graphene. **Physical Review B**, [s. l.], v. 93, n. 15, 2016.

D'ANGELIS DO E. S. BARBOSA, C *et al.* Carbon Dots (C-dots) from Cow Manure with Impressive Subcellular Selectivity Tuned by Simple Chemical Modification. **Chemistry - A European Journal**, [s. l.], v. 21, n. 13, p. 5055–5060, 2015.

DA COSTA, R S *et al.* An alternative route to obtain carbon quantum dots from photoluminescent materials in peat. **Materials**, [s. l.], v. 11, n. 9, 2018.

FENG, Yuanjiao *et al.* Carbon dots derived from rose flowers for tetracycline sensing. **Talanta**, [s. l.], v. 140, p. 128–133, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.03.038>.

FREIRE, R M *et al.* NH₂-rich Carbon Quantum Dots: A protein-responsive probe for detection and identification. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s. l.], v. 255, p. 2725–2732, 2018.

GAO, Zhao *et al.* A carbon dot-based “off–on” fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of phytic acid. **Biosensors and Bioelectronic**, [s. l.], v. 70, p. 232–238, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2015.03.043>.

GOMES, M F *et al.* Design of carbon quantum dots via hydrothermal carbonization synthesis from renewable precursors. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s. l.], v. 9, p. 689–694, 2019.

GRIMM, D; LATGÉ, A; VENEZUELA, P. Standing-wave observations in single-wall carbon nanotube quantum dots and Y-junction rings. **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, [s. l.], v. 244, n. 11, p. 4283–4287, 2007.

HU, By Bo *et al.* Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 22, p. 813–828, 2010.

JELINEK, Raz. **Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications**. Beer Sheva: Springer International Publishing, 2017.

KUNDU, Aniruddha *et al.* Facile and Green Approach to Prepare Fluorescent Carbon Dots: Emergent Nanomaterial for Cell Imaging and Detection of Vitamin B2. **JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE**, [s. l.], v. 468, p. 276–283, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.070>.

MACHADO, C E *et al.* Carbon quantum dots: Chemical synthesis, properties and applications. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 1306–1346, 2015.

MASIERO, S. S. *et al.* Evaluation of wavelength selection methods for 2D fluorescence spectra applied to bioprocesses characterization. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 30, n. 2, p. 289–298, 2013.

PESSOA, C.M. *et al.* Development of Ant Colony Optimization (ACO) algorithms based on statistical analysis and hypothesis testing for variable selection. *In:* , 2015. **IFAC Proceedings Volumes (IFAC-PapersOnline)**. [S. l.: s. n.], 2015. p. 900–905.

PIRES, N R *et al.* Novel and fast microwave-assisted synthesis of carbon quantum dots from raw cashew gum. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 26, n. 6, p. 1274–1282, 2015.

RACKAUSKAS, S *et al.* Hybrid Single Walled Carbon Nanotube - Quantum Dot photosensors. *In:* , 2015. **IEEE-NANO 2015 - 15th International Conference on Nanotechnology**. [S. l.: s. n.], 2015. p. 354–357.

RAMOS, E *et al.* Thermoelectric transport properties through a single-walled zig-zag carbon nanotube side coupled to a correlated quantum dot: Atomic approach for the finite U-impurity Anderson model. **Physica B: Condensed Matter**, [s. l.], v. 455, p. 99–102, 2014.

RANZAN, L. *et al.* Classification of Diesel Fuel Using Two-Dimensional Fluorescence Spectroscopy. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 31, n. 9, 2017.

RANZAN, Lucas *et al.* Classification of Diesel Fuel Using Two-Dimensional Fluorescence Spectroscopy. **Energy & Fuels**, [s. l.], p. acs.energyfuels.7b00954, 2017.

RANZAN, Cassiano. **Desenvolvimento de Modelos Quimiométricos Utilizando o Algoritmo de Otimização Colônia de Formigas**. 2014. 150 f. - UFRGS, [s. l.], 2014.

RANZAN, C. *et al.* Fluorescence spectroscopy as a tool for ethanol fermentation on-line monitoring. *In:* , 2012. **IFAC Proceedings Volumes (IFAC-PapersOnline)**. [S. l.: s. n.], 2012. p. 940–945.

RANZAN, C. *et al.* NIR pre-selection data using modified changeable size moving window partial least squares and pure spectral chemometrical modeling with ant colony optimization for wheat flour characterization. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, [s. l.], v. 142, p. 78–86, 2015.

RANZAN, C. *et al.* Sulfur determination in diesel using 2D fluorescence spectroscopy and linear models. *In:* , 2015. **IFAC Proceedings Volumes (IFAC-PapersOnline)**. [S. l.: s. n.], 2015. p. 415–420.

ROCHA, C. G. *et al.* Eletronic States in Carbon Nanotube Quantum-Dots. **Brazilian Journal of Physics**, [s. l.], v. 32, n. 2A, p. 424–426, 2002.

ROCHA, C G; DARGAM, T G; LATGÉ, A. Carbon nanotube quantum dots. **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, [s. l.], v. 232, n. 1, p. 37–43, 2002.

ROCHA, C G; DARGAM, T G; LATGÉ, A. Electronic states in zigzag carbon nanotube quantum dots. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, [s. l.], v. 65, n. 16, p. 1654311–1654317, 2002.

ROCHA, C G; LATGÉ, A; CHICO, L. Metallic carbon nanotube quantum dots under magnetic fields. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, [s. l.], v. 72, n. 8, 2005.

ROSSINI, Eduardo Luiz; MILANI, Maria Izabel; PEZZA, Helena Redigolo. Green synthesis of fluorescent carbon dots for determination of glucose in biofluids using a paper platform. **Talanta**, [s. l.], v. 201, n. January, p. 503–510, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.04.045>.

SANTOS, A M *et al.* Square-wave adsorptive anodic stripping voltammetric determination of norfloxacin using a glassy carbon electrode modified with carbon black and CdTe quantum dots in a chitosan film. **Microchimica Acta**, [s. l.], v. 186, n. 3, 2019.

SEBBEN, J.A. *et al.* Development of a quantitative approach using Raman spectroscopy for carotenoids determination in processed sweet potato. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 245, 2018.

SHAN, Xiaoyue *et al.* B-doped carbon quantum dots as a sensitive fluorescence probe for hydrogen peroxide and glucose detection †. **Analyst**, [s. l.], v. 139, p. 2322–2325, 2014.

SHEN, Jie *et al.* Facile synthesis of fluorescence carbon dots from sweet potato for Fe³⁺ sensing and cell imaging. **Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 76, p. 856–864, 2017.

SHI, Lihong *et al.* Controllable synthesis of green and blue fluorescent carbon nanodots for pH and Cu²⁺ sensing in living cells. **Biosensors and Bioelectronic**, [s. l.], v. 77, p. 598–602, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2015.10.031>.

SHI, Xingbo *et al.* Review on carbon dots in food safety applications. **Talanta**, [s. l.], v. 194,

n. August 2018, p. 809–821, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.11.005>.

SINGH, R K *et al.* Progress in microwave-assisted synthesis of quantum dots (graphene/carbon/semiconducting) for bioapplications: a review. **Materials Today Chemistry**, [s. l.], v. 12, p. 282–314, 2019.

SKIBSTED, Erik *et al.* On-line bioprocess monitoring with a multi-wavelength fluorescence sensor using multivariate calibration. **Journal of Biotechnology**, [s. l.], v. 88, n. 1, p. 47–57, 2001.

TAZAWA, Y *et al.* Carbon Nanotubes for Quantum Dot Photovoltaics with Enhanced Light Management and Charge Transport. **ACS Photonics**, [s. l.], v. 5, n. 12, p. 4854–4863, 2018.

TITIRICI, Maria-magdalena; ANTONIETTI, Markus. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 39, p. 103–116, 2010.

VAZ, Roberto *et al.* **PREPARAÇÃO DE PONTOS DE CARBONO E SUA CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA: UM EXPERIMENTO PARA INTRODUIR NANOCIÊNCIA NA GRADUAÇÃO**. [S. l.]: scielo, 2015.

VIEIRA, K O *et al.* Homogeneous CdTe quantum dots-carbon nanotubes heterostructures. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 149, p. 405–412, 2015.

VIEIRA, K O *et al.* Synthesis of multicolor photoluminescent carbon quantum dots functionalized with hydrocarbons of different chain lengths. **Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials**, [s. l.], v. 32, n. 4, p. 327–337, 2017.

WANG, L *et al.* Bioinspired synthesis, characterization and antibacterial activity of plant-mediated silver nanoparticles using purple sweet potato root extract. **Materials Technology**, [s. l.], v. 31, n. 8, p. 437–442, 2016.

WANG, Haitao *et al.* Presence of fluorescent carbon nanoparticles in baked lamb: Their properties and potential application for sensor. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 65, p. 7553–7559, 2017.

WANG, Ru *et al.* Recent progress in carbon quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalysis. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 5, n. 8, p. 3717–3734, 2017.

WANG, Youfu; HU, Aiguo. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. **Journal of Materials Chemistry C**, [s. l.], p. 6921–6939, 2014.

WONG, Wei Chang *et al.* Miniature pH optical fiber sensor based on waist-enlarged bitaper and mode excitation. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 191, p. 579–585, 2014.

XU, Y. *et al.* Nitrogen-Doped Carbon Dots: A Facile and General Preparation Method, Photoluminescence Investigation, and Imaging Applications. **Chemistry – A European Journal**, [s. l.], v. 19, p. 2276–2283, 2013.

YANG, Jingai *et al.* The selective detection of galactose based on boronic acid functionalized fluorescent carbon dots. **Analytical Methods**, [s. l.], v. 8, p. 8345–8351, 2016.

ZHAI, Hong *et al.* Development of a novel fluorescence ratiometric glucose sensor based on carbon dots and a potential fluorophore m-dihydroxybenzene. **Analytical Methods**, [s. l.], v. 10, p. 5380–5386, 2018.

ZHENG, Wei *et al.* A molecularly-imprinted-electrochemical-sensor modified with nano-carbon-dots with high sensitivity and selectivity for rapid determination of glucose. **Analytical Biochemistry**, [s. l.], v. 555, n. June, p. 42–49, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ab.2018.06.004>.

ZU, Fanlin *et al.* The quenching of the fluorescence of carbon dots: A review on mechanisms and applications. **Microchim Acta**, [s. l.], v. 184, p. 1899–1914, 2017.

APÊNDICE B – PESQUISA DE MERCADO: PRODUTOS DE BATATA-DOCE

A seguinte pesquisa de mercado foi desenvolvida durante participação na Maratona de Empreendedorismo 2020 da UFRGS, sendo aplicada online por meio de formulário do Google Forms. A pesquisa pode ser acessada pelo link: https://docs.google.com/forms/d/e/1FAIpQLSfHDSj_nBfeXbLuLsMPk1JZcxoixkvXdJUmxm102BUtcjLNUQ/formResponse



Pesquisa de Mercado - Produtos de Batata-Doce

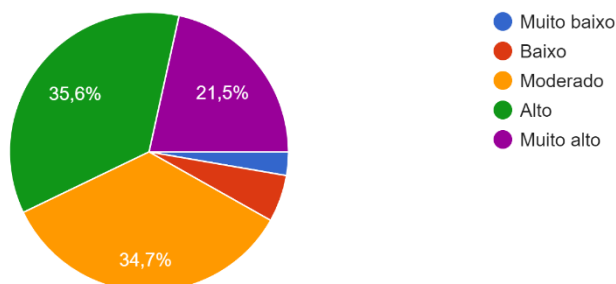
Olá!
 Estamos participando da Maratona de Empreendedorismo da UFRGS e gostaríamos da sua opinião sobre novos produtos que estamos desenvolvendo a partir de batata-doce. Você não precisará se identificar. Desde já agradecemos a sua colaboração!
 Vamos começar?

Próxima
Página 1 de 7
Limpar formulário

Hábitos de Consumo

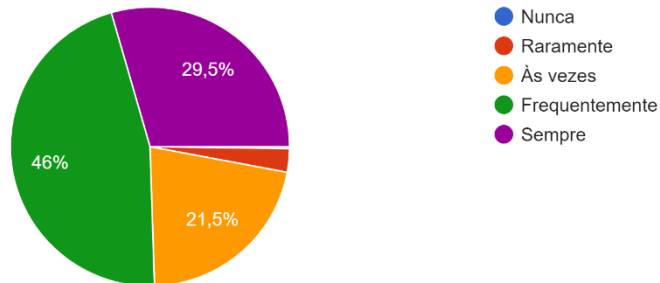
Qual o seu grau de preocupação em consumir produtos naturais/saudáveis (Exemplos: frutas, hortaliças, alimentos orgânicos, etc)?

441 respostas



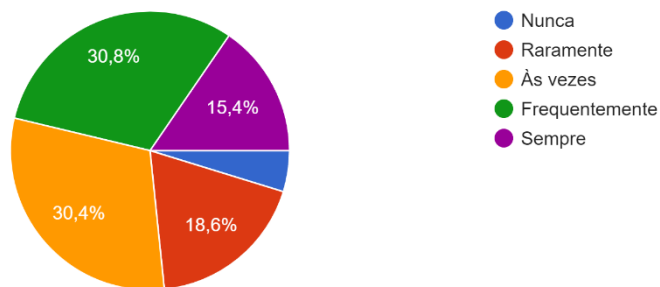
Com que frequência você consome produtos naturais/saudáveis (Exemplos: frutas, hortaliças, alimentos orgânicos, etc)?

441 respostas



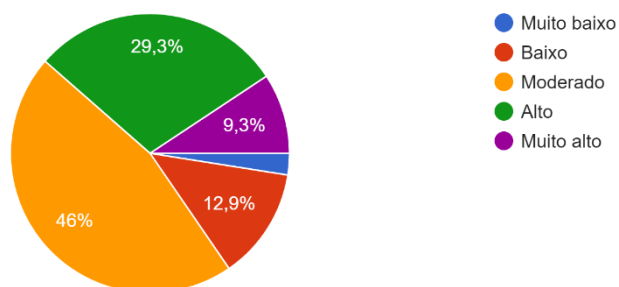
Com que frequência você realiza atividades físicas?

441 respostas



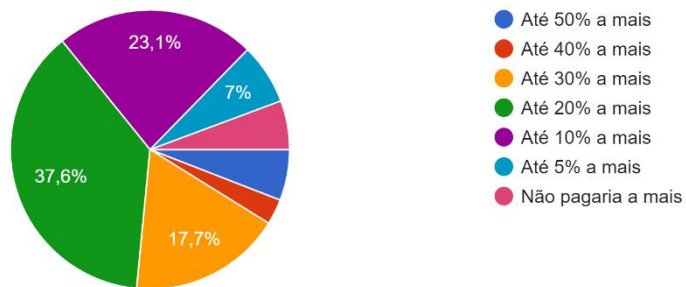
Qual o seu grau de engajamento com a preservação do meio ambiente e com a redução de resíduos alimentares?

441 respostas



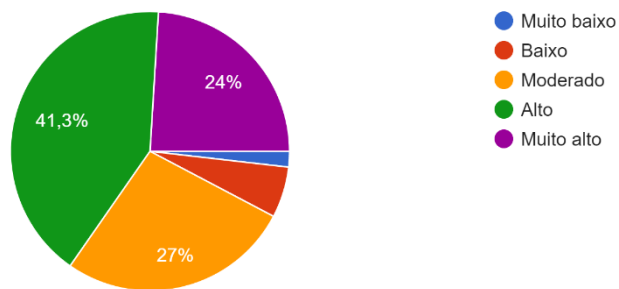
Quanto você pagaria a mais por um produto natural, saudável e sustentável?

441 respostas



Qual o seu grau de motivação em comprar produtos que tragam retorno e melhoria de condições aos agricultores familiares?

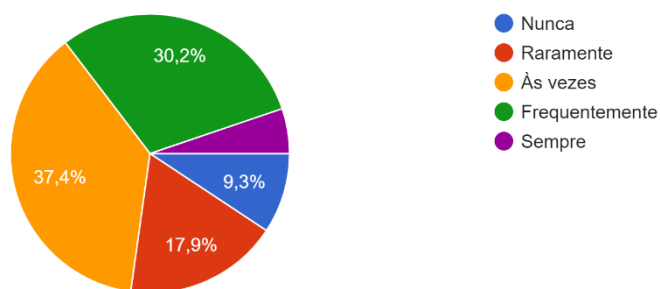
441 respostas



Batata-Doce

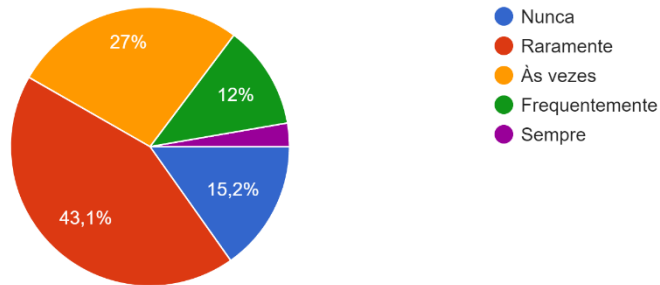
Com que frequência você consome batata-doce?

441 respostas



Com que frequência você consome produtos com batata-doce? (Exemplos: Chips, Pão, Massa, Farinha, etc)

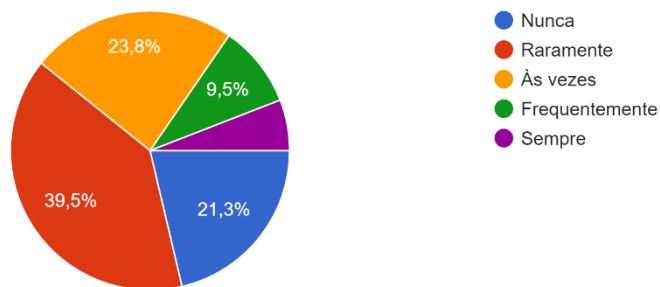
441 respostas



Álcool Gel

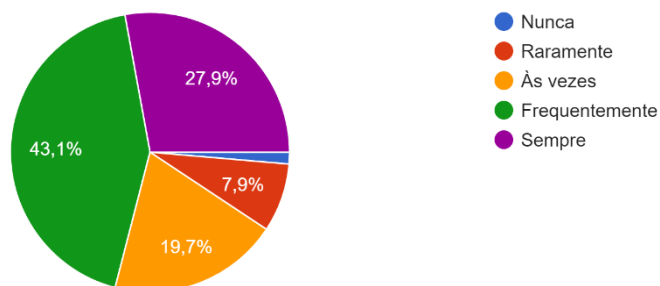
Com que frequência você utilizava álcool gel antes da pandemia?

441 respostas

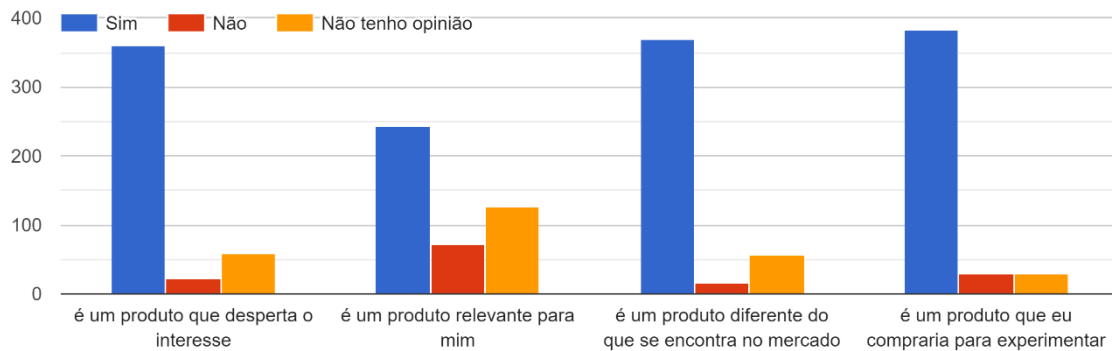


Com que frequência você acredita que irá utilizar álcool gel após a pandemia?

441 respostas



O álcool gel de batata-doce...

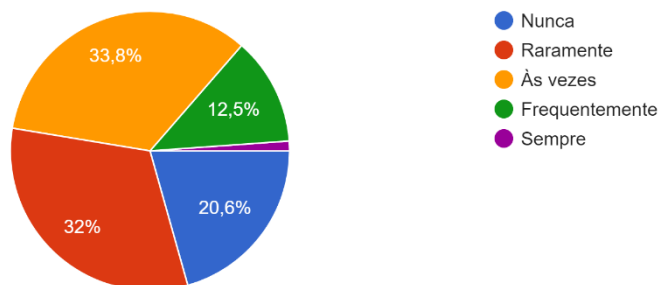


Bebidas Alcoólicas

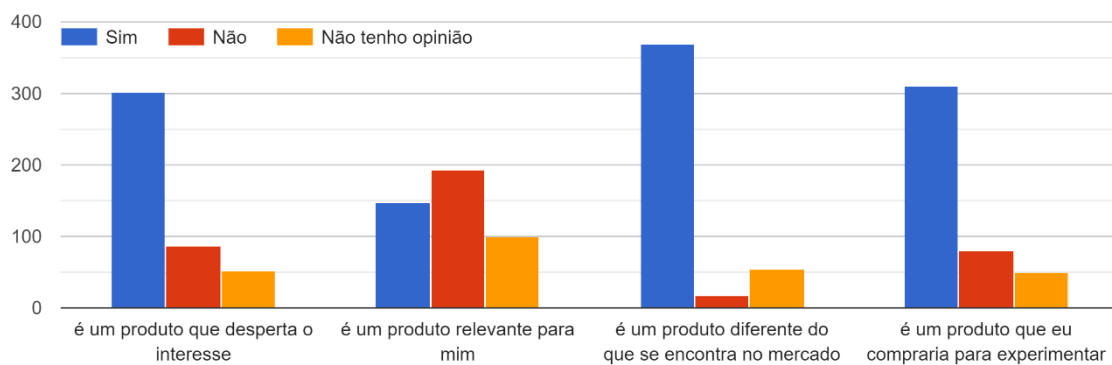
Bebidas Alcoólicas Destiladas

Com que frequência você consome bebidas alcoólicas destiladas? (Exemplos: Cachaça, Vodka, Whisky, etc)

441 respostas



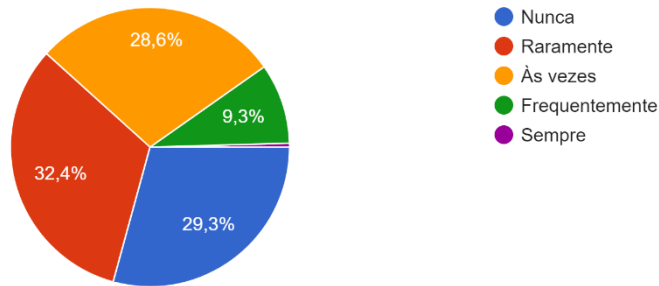
A bebida alcoólica destilada de batata-doce...



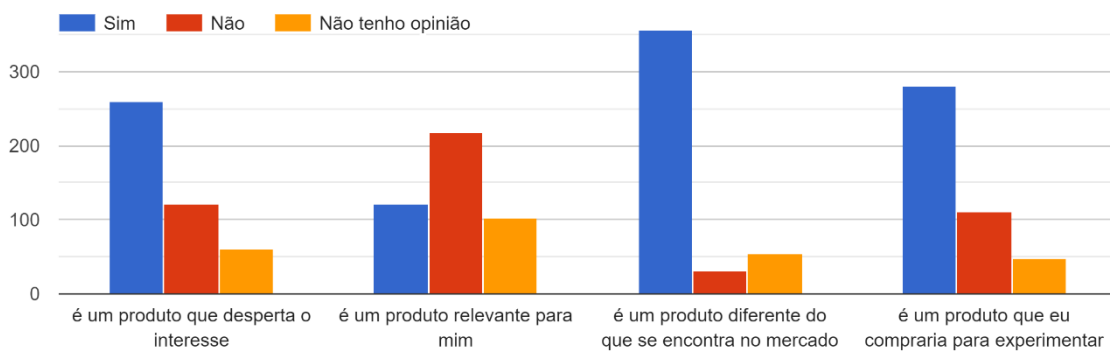
Bebidas Alcoólicas Mistas Gaseificadas

Com que frequência você consome bebidas alcoólicas mistas gaseificadas? (Exemplos: Skol Beats, Smirnoff Ice, Gim Tônica, Spritz, Vodca&Citrus, Chu-Hi, etc)

441 respostas



A bebida alcoólica mista gaseificada de batata-doce...

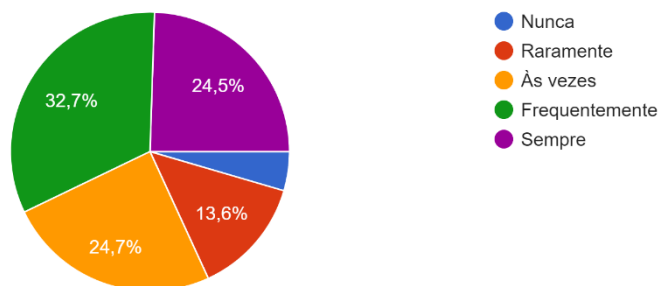


Chá e Kombucha

Chá

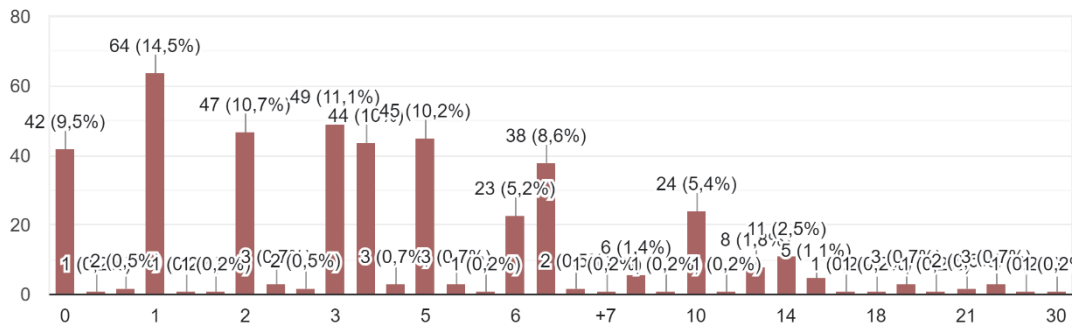
Com que frequência você consome chá?

441 respostas



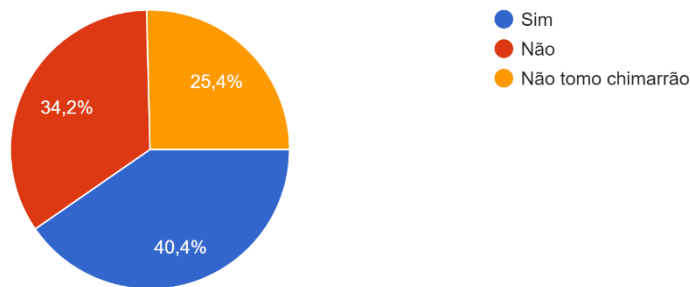
Quantas xícaras de chá você consome por semana?

441 respostas

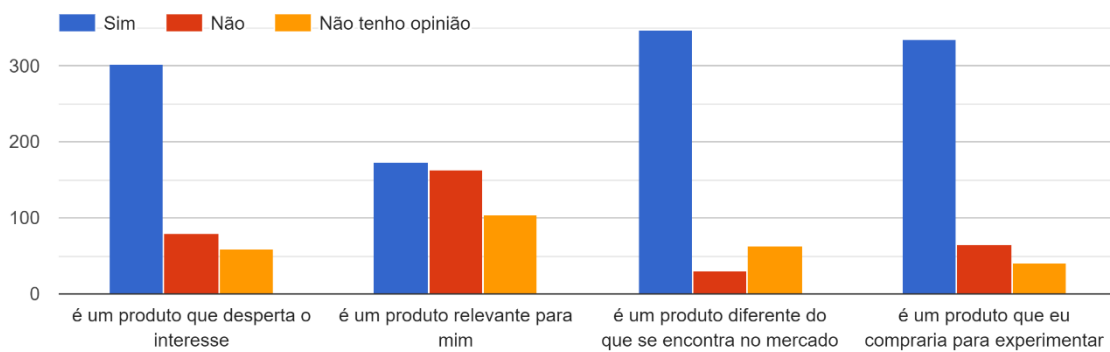


Você costuma colocar chá no seu chimarrão ou consumir erva-mate com chá?

441 respostas



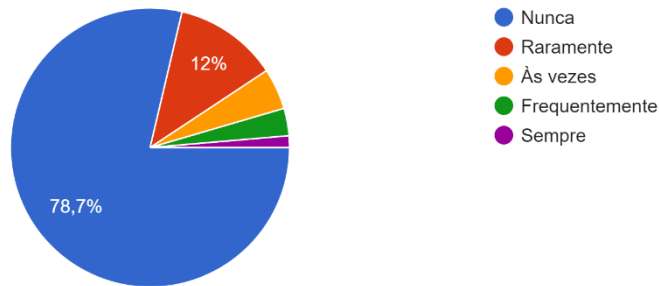
O chá de folhas de batata-doce...



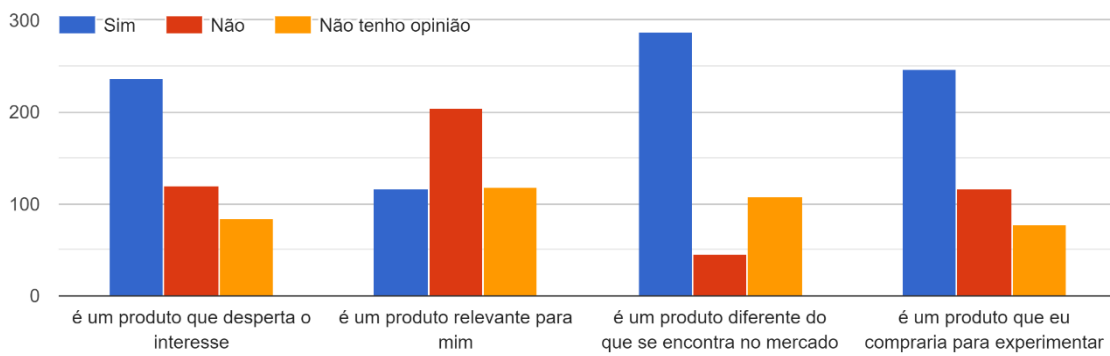
Kombucha

Com que frequência você consome kombucha?

441 respostas



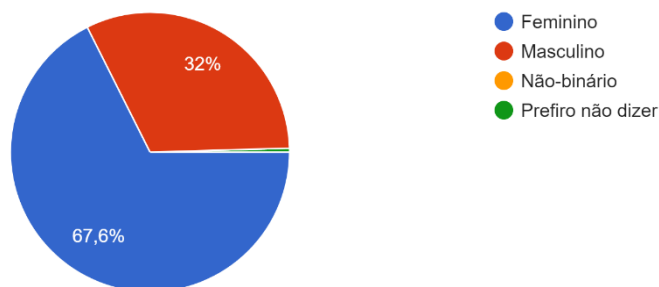
A kombucha de chá de folhas de batata-doce...



Identificação

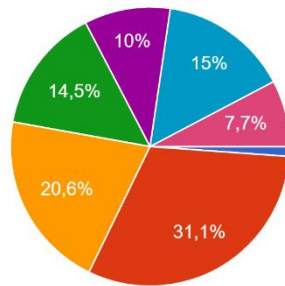
Gênero

441 respostas



Idade

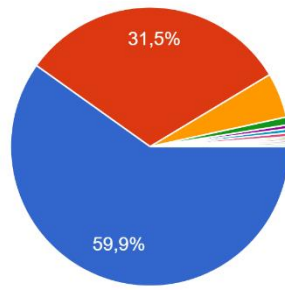
441 respostas



- Menos de 18 anos
- 18 a 24 anos
- 25 a 30 anos
- 31 a 39 anos
- 40 a 49 anos
- 50 a 59 anos
- Mais de 60 anos

Estado civil

441 respostas

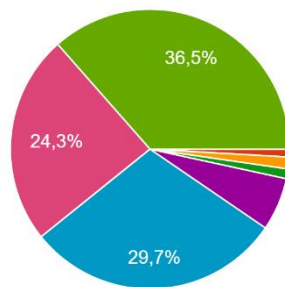


- Solteiro(a)
- Casado(a)
- Separado(a)
- Viúvo(a)
- Divorciada
- União estável
- União estável
- União estável

▲ 1/2 ▼

Qual sua escolaridade?

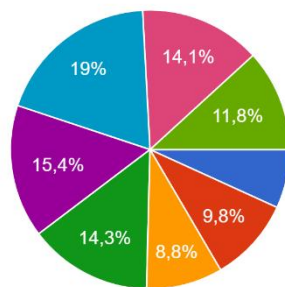
441 respostas



- Sem instrução
- Ensino Fundamental Incompleto
- Ensino Fundamental Completo
- Ensino Médio Incompleto
- Ensino Médio Completo
- Ensino Superior Incompleto
- Ensino Superior Completo
- Pós-graduação

Qual sua renda mensal?

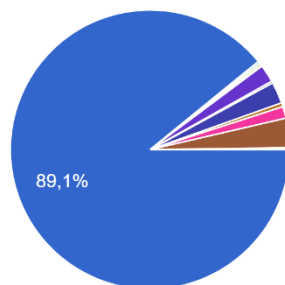
441 respostas



- Nenhuma
- Até R\$ 1.045,00 (salário mínimo)
- De R\$ 1.046,00 até R\$ 1.999,00
- De R\$ 2.000,00 até R\$ 2.999,00
- De R\$ 3.000,00 a R\$ 4.999,00
- De R\$ 5.000,00 a R\$ 9.999,00
- Mais de R\$ 10.000,00
- Prefiro não informar

Estado

441 respostas



- Rio Grande do Sul
- Acre
- Alagoas
- Amapá
- Amazonas
- Bahia
- Ceará
- Distrito Federal

▲ 1/4 ▼

Obrigado!

Comentários

33 respostas

Muito sucesso para todos vocês (;

Adorei a pesquisa! Quero saber os resultados depois! 🥰 @mlsouto

Gostei de participar desse formulário, mas acho que esqueceram a melhor coisa desse produto: o doce de batata doce! Hehe. Sucesso!

Acho que agora está ótimo o questionário. Parabéns !!!

Bom trabalho, uma área realmente muito importante!!

Muito boa a pesquisa

Achei ótimo a pesquisa

Excelente iniciativa. Mas seria bom verificar as variedades da batata doce... a branca e a roxa. E a adequação as possibilidades após avaliação de mercado e preço.

Sobre o consumo de chá, tomo uma caixa por mês.

A pesquisa fez meu interesse crescer consideravelmente sobre os tópicos apresentados. Acompanharei as notícias! Estimo sucesso!

Parabéns pela iniciativa e mega sucesso

Adorei as possibilidades!!!

Pesquisa bem elaborada.

Muito bom

Gosto muito da batata doce. Faço assada em rodelas no forno. Porém percebo cada vez mais ela cheia de agrotóxico. Fico muito triste com isso. Obrigada.

Faço kombucha pra meu uso e bebo diariamente. Gostaria de experimentar com folha de batata doce.

Excelente pesquisa. Espero que dê certo p projeto

Fiquei curioso com o produto. Também tenho duvidas quanto a produtividade por hectare de batata-doce em comparação com a cana-de-açúcar

Pesquisa muito bem estruturada

Gostaria muito de experimentar o Chu-Hi algum dia!

Marina tu és a melhor ❤️

Bem interessante...

Parabéns pela iniciativa! Achei muito interessante!

Parabéns pela iniciativa! Tenho bastante interesse em comprar o álcool gel de batata doce, mesmo que custe 50% a mais que o normal! :)

Achei interessante.

Parabéns pela iniciativa com a batata doce

Parabéns, espero que eu tenha contribuído. Para mim foi uma aprendizagem.

Parabéns pela iniciativa

Em tempos de pandemia, além do álcool gel a partir da batata doce, seria interessante analisar sua relevância na alimentação durante a recuperação de pessoas internadas com Covid-19.

Espero que ainda se interessem pela minha resposta, recebi faz um mês a pesquisa