

**PRODUÇÃO DE ETANOL DE 2ª GERAÇÃO A PARTIR DE MATERIAIS
LIGNOCELULÓSICO**

**PRODUCTION OF 2nd GENERATION ETHANOL FROM
LIGNOCELLULOSE MATERIALS**

Rui Cesar Cambi, Erika Cristina da Silva, Rhodiney Vaz Martins, Alex Paubel Junger,
Sinclair Mallet Guy Guerra

Universidade Federal do ABC, Brasil | Universidade Cruzeiro do Sul, Brasil
alexpaubel@hotmail.com

RESUMO

A produção de etanol é de conhecimento em larga escala e de longa data. A revolução tecnológica para o aumento da produção, está caminhando para o uso de insumos celulósicos que é extremamente abundante em toda parte do mundo. A produção de etanol a base de material celulósico ou de 2ª geração como vem sendo chamado, aparece como proposta promissora para minimizar possivelmente as dependências e os problemas que envolve o uso de combustíveis fósseis. A tecnologia de produção não está totalmente dominada, existe entraves a serem vencido, para torna este combustível viável para comercialização. Como resultado este trabalho buscará demonstrar etapas a serem realizadas e dificuldades a serem superadas para produção do etanol celulósico.

Palavras chave: Etanol celulósico, hidrólise ácida, hidrólise enzimática, material lignocelulósico.

ABSTRACT

The production of ethanol is known on a large scale and long-standing. The technological revolution to increase production, is moving towards the use of cellulosic inputs that is extremely abundant in every part of the world. The production of ethanol based on cellulosic material or 2nd generation as it is called, appears as a promising proposal to possibly minimize the dependencies and problems that involve the use of fossil fuels. The production technology is not fully mastered, there are obstacles to be overcome, to make this fuel viable for commercialization. As a result this work will

seek to demonstrate steps to be taken and difficulties to overcome for the production of cellulosic ethanol.

Keywords: Cellulosic ethanol, acid hydrolysis, enzymatic hydrolysis, lignocellulosic material.

INTRODUÇÃO

A bioenergia é formas de energia proveniente de processos fotossintéticos denominado de biomassa que podem ser processados para fornecer formas bioenergéticas elaboradas e adequadas para o uso final. São exemplos de fontes de bioenergia, a lenha, resíduos de serraria, carvão vegetal, biogás resultante da decomposição anaeróbia de lixo orgânico, resíduos agropecuários, biocombustíveis líquidos tais como bioetanol e biodiesel, e a bioeletricidade proveniente da queima de biomassa. O bioetanol, cuja a fórmula química é C_2H_5OH , e sua utilização como combustível para motores a combustão nos remete ao começo do século XX quando Henry Ford produziu veículo Ford modelo T que foi o primeiro veículo bicomcombustível de uso comercial do mundo, com um motor que funcionava com gasolina e com etanol. Porém o uso de etanol com combustível para veículos automotores ficou em segundo plano desde então, em função da grande oferta e do baixo custo do petróleo na época. Os veículos passam a ser produzidos em larga escala no decorrer dos anos movidos gasolina que é derivado do petróleo.

Entretanto um fato específico na década de 70 acabou por desencadear uma busca por novas soluções energéticas, principalmente para a indústria automobilística. A crise do petróleo no ano de 1973, quando países produtores de petróleo reunidos em uma organização de nome OPEP, sabendo que sua participação na produção e reservas mundial de petróleo era determinante, e que vários países importantes, grandes consumidores de petróleo dependiam importações para o bom funcionamento de suas economias. Por questões política a OPEP decidiu reduzir sua produção de petróleo, como consequência houve redução das exportações dos países produtores sem que houvesse redução do consumo por parte dos países importadores, ocorrendo uma extrema elevação de preço do barril seguido escassez de petróleo a nível mundial.

Em todas as análises econômicas brasileiras a década de 70, é descrita como a época de crescimento econômico vertiginoso, rotulado no Brasil de “O Milagre Econômico Brasileiro” quando houve um grande desenvolvimento econômico na região. Porém o Brasil era um país extremamente depende de petróleo, insumo que promovia o desenvolvimento do país. Com desabastecimento, estala-se um período de crise econômico financeira em vários países dependentes deste combustível fóssil. Segundo Poole (1979), neste período muitos países iniciaram pesquisas para obter

energia através de fontes alternativas tais como: biocombustíveis, eólica, solar, hidrogênio entre outras.

Nas últimas décadas, houve um aumento, em todo mundo, do interesse no uso em larga escala dos biocombustíveis e, no presente, o etanol é considerado uma alternativa, interessante dada sua grande capacidade de produção e de recuperação dos gases emitidos em sua queima.

Recentemente, muito se tem dito a respeito do aumento da produção e do consumo de biocombustíveis. Como forças motoras principais deste aumento dos combustíveis renováveis podem ser apontadas: (i) a questão ambiental, associada, sobretudo, à necessidade de redução das emissões dos gases de efeito estufa (GEE); (ii) a segurança de suprimento energético, em função de instabilidade dos preços internacionais do petróleo e da grande dependência das importações desta *commoditie* – em especial em países desenvolvidos, como os Estados Unidos (EUA), Japão e de vários membros da União Europeia (UE); e (iii) questões sociais e econômicas, associadas à necessidade de desenvolvimento rural. Dentro deste esquema, o peso de cada um destes elementos pode variar, de acordo com o país e/ou região.

O Brasil tornou-se referência mundial na produção de etanol por seu pioneirismo, em meados da década de 70, muito antes da ascensão do tema à agenda internacional. O sucesso do programa brasileiro no setor de transportes (conhecido como Proálcool) difundiu-se para outros países. O programa Nacional do Álcool ou Proálcool foi criado em 14 de novembro de 1975 pelo decreto nº76.593, com o objetivo de estimular a produção de etanol visando o atendimento das necessidades do mercado interno e externo e da política de combustíveis automotivos e o desenvolvimento do agronegócio e geração de empregos. De acordo com o decreto, a produção de etanol oriundo da cana de açúcar, da mandioca ou de qualquer outro insumo, deveria ser incentivada por meio da expansão da oferta de matérias primas, com especial modernização e ampliações das destilarias existentes e das novas unidades produtoras anexam a usinas ou autônomas e de unidades armazenadoras (BNDES,2008).

Devido a existência da indústria açucareira com tradição desde a época colonial, a cana-de-açúcar foi a que melhor se adaptou ao Proálcool. O etanol produzido por outras fontes vegetais, por exemplo, a mandioca, milho, beterraba não dispunha de meios produtivos e de desenvolvimento confiável enquanto a cana-de-açúcar possui alto

rendimento por hectare plantado (MARCOCCIA, 2007). Com isso, no Brasil as demais culturas foram colocadas em segundo plano como fonte de geração de etanol. Porém em outros países experiência com outras fontes alternativas de energia vegetal vem sendo realizadas para reduzir a dependência de energéticos à base de petróleo. Vários fatores influenciam a busca de alternativas para a produção de etanol tais como:

* Diminuir a instabilidade de preços do petróleo por parte dos países importadores.

*A necessidade estratégica das nações em melhorar sua segurança energética, pois o aumento do poderio energético significa assegurar crescimento sustentável, uma vez que a disponibilidade de energia está intrinsecamente ligada ao desenvolvimento econômico e social de uma nação.

*Consenso mundial pela busca de fontes renováveis de energia através bicomustíveis principalmente no setor de transporte onde os combustíveis fósseis são predominantes, e para reduzir a participação na matriz energética dos países, caracterizando preocupação com questões ambientais.

*O aumento expressivo de gases de efeito estufa (GEE), lançados na atmosfera principalmente devido a queima de combustíveis fósseis.

*Acordos internacionais para a redução de emissões de GEE, como o Protocolo de Kyoto, visando incentivar o uso de alternativas de energia complementar e independente de hidrocarbonetos fósseis. (MARCOCCIA,2007).

Com o desenvolvimento tecnológico em busca de alternativas para reduzir o custo e aumentar o volume de produção, o etanol celulósico apresenta-se como uma opção real, pois além de aumentar o rendimento de algumas culturas com o aproveitamento de resíduos (no caso da cana-de-açúcar a palha e bagaço), outras culturas se apresentam como alternativas para obtenção de etanol sem que haja a competição com a produção de alimentos com não é o caso da cana-de-açúcar.

O etanol celulósico vem sendo produzido pela hidrólise e fermentação desde o final do século XIX, mas somente a 20 anos esta tecnologia tem sido proposta para atender o mercado de combustíveis. (GOLDEMBERG; NIGRO; COELHO, 2008, p. 111). Praticamente todos os resíduos de biomassa, produzidos nas atividades agrícolas e industriais e mesmo o lixo urbano apresenta elevados teores de materiais lignocelulósicos.

METODOLOGIA

A presente pesquisa tem como objetivo verificar e analisar o desenvolvimento de tecnologias, e de viabilidade para a produção de etanol celulósico. O procedimento utilizado foi análise bibliográfica, de documentos, artigos publicados em periódicos nacionais e internacionais, tese e livros, em busca de informações para descrever os insumos a ser utilizado para a produção de etanol celulósico e suas particularidades. Mostrar as tecnologias pesquisadas e os processos utilizados para obtenção de etanol celulósico, com foco principal nas tecnologias que envolvem a hidrólise ácida e enzimática, e as principais experiências nacionais e internacionais para o desenvolvimento de culturas que sirvam de matérias primas mais eficientes, e que não concorra com a produção de alimentos (Cervo, Bervian e da Silva 2007).

ETANOL CELULÓSICO

Etanol celulósico ou de 2^o geração com vem sendo chamado é todo álcool para uso com combustível ou para uso químico, produzido de material celulósico que passa por um processo de químico ou de microrganismo para a degradação da celulose em busca de açúcares fermentáveis.

MATERIAL CELULÓSICO OU LIGNOCELULÓSICO

Material celulósico ou lignocelulósico é um termo genérico para descrever os constituintes principais na maioria dos vegetais, ou seja, a celulose, a hemicelulose e a lignina, cuja composição depende não apenas do tipo de vegetal, mas também de condições de crescimento, da parte da planta escolhida, da idade de colheita, etc.

Toda célula vegetal possui parede celular. Ela determina o tamanho e a forma da célula, confere resistência e proteção contra o ataque de predadores e patógenos, promove a adesão entre as células, delimita o tamanho e propriedades físico-químicas das moléculas que tem acesso ao interior da célula, controla o nível de umidade que pode funcionar como reserva.

A parede celular é composta por uma mistura de polissacarídeos, proteínas fenólicas e sais minerais. Os polissacarídeos representam cerca de 90% do peso seco da parede que consistem em celulose, que compõe de 40-60, da parede celular, hemicelulose entre 20-40% e lignina 10-15%. Moléculas de celulose se alinham

paralelamente para formar uma fibra onde ocorre a completa expulsão das moléculas de água, tornando a microfibrilia extremamente longa e resistente. Sobre a superfície das microfibrilias, aderem-se as hemiceluloses (polímeros que são classificados de acordo com a composição em monossacarídeos) que cobrem a celulose, formando o chamado domínio celulose hemicelulose da parede celular. As hemiceluloses impedem que moléculas de celulose de fibras paralelas degradem e permitem a interação entre uma fibra e outra, formando uma rede. O domínio celulose-hemicelulose fica imerso em um domínio formado por pectinas (polissacarídeo ramificado constituído principalmente de polímeros, e é um dos principais componentes da parede celular dos vegetais) que são açúcares altamente ramificados que dentre outras funções determina a porosidade da parede e sinalizam a presença de organismo patogênico e inseto (BUCKERIDGE, 2008).

No complexo lignocelulósico, lignina atua como uma cola entre a celulose e a hemicelulose, principais elementos estruturais da parede celular, sendo necessário sua retirada para conversão da celulose e da hemicelulose em açúcares e em seguida a fermentação destes e produção do bioetanol. Atualmente o foco dos estudos para lignina está voltado para o uso deste material para a geração de energia, que possivelmente garantiria a autossuficiência, e eventualmente exportar energia elétrica, produzindo excedente econômico e redução de custo do processo.

CLASSIFICAÇÃO DO BIOETANOL

Segundo literaturas especializadas existem duas classificações 1º geração e 2º geração para definir o bioetanol quanto a sua forma de obtenção. De acordo com Petiot (2008), a expressão “primeira geração” é usada em referência a conversão de produtos agrícolas ricos em açúcares, ou cereais em amido para a produção de etanol a base de processo convencional de fermentação. A “segunda geração é o etanol obtido a partir da biomassa lignocelulósica de matéria-prima não convencional (açúcares e amido) que são submetidos a processos de hidrólise ácida ou enzimática para produção de etanol.

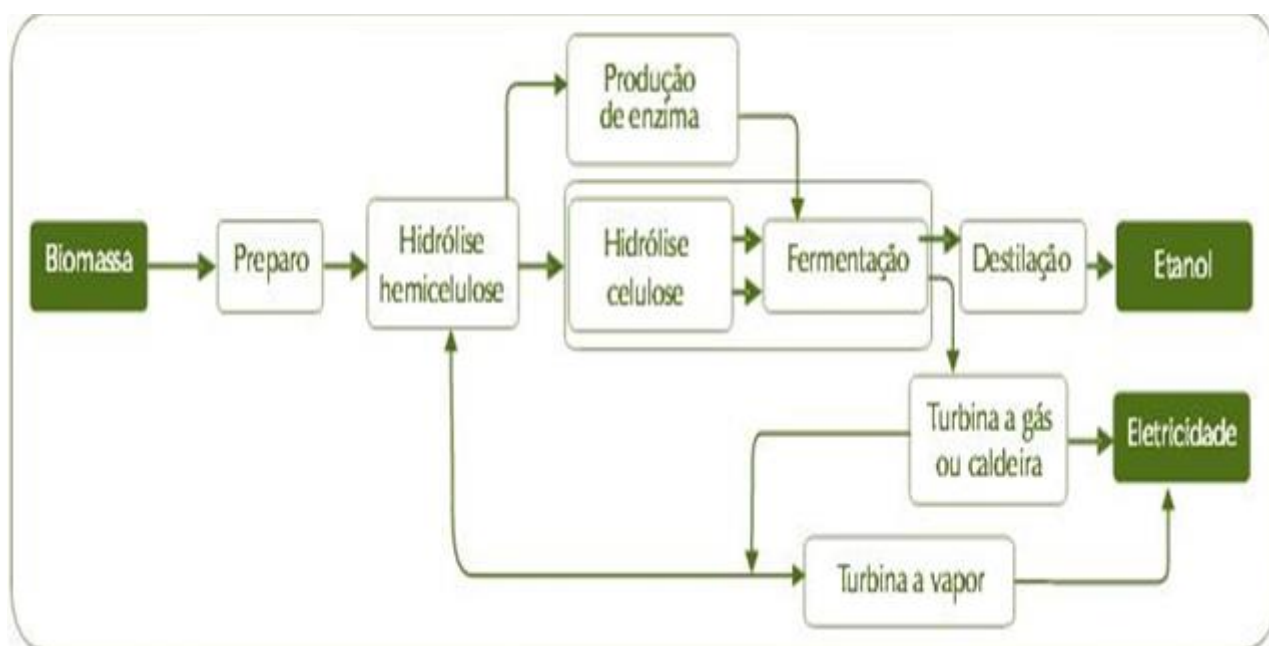
Já para Buckeridge (2009), a produção de etanol celulósico a partir de cana de açúcar pode ocorrer em quatro gerações. Sendo a primeira a produção de sacarose a partir do colmo da cana de açúcar. A segunda seria produção de etanol a partir de

açúcares produzida pela hidrólise do bagaço. A terceira compreende a produção de açúcares a partir da parede celular (hidrólise enzimática), usando enzimas de microorganismos. A quarta geração compreenderia uma integração de todas as gerações, mas com uma matéria prima (variedades de canas) modificadas geneticamente e capazes de realizar modificações na parede celular que tornaria mais eficiente o processo da terceira geração.

O desenvolvimento de novas tecnologias de processamento do etanol de 2º geração são fundamentais para a substituição de matérias primas que são usadas para produção de biocombustíveis que competem com a produção de alimentos. Sua importância decorre também pelo fato que o etanol de 2º geração tem o potencial de extrair duas vezes mais combustível com a mesma área de cultivo. A produção de etanol celulósico emerge, como um novo paradigma mundial de energia. A produção desta fonte de energia é possível, mas exigirá o domínio dos processos e de tecnologias ainda não completamente desenvolvidas a nível comercial. (Technology Review, 2006).

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ETANOL DE 2º GERAÇÃO UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR

FIGURA 1: Esquema do processo de produção de etanol por meio da hidrólise



Fonte: Seabra (2008)

- primeira etapa do processo é o preparo que consiste no que é chamado de pré-tratamento mecânico (picadores e moagem) este procedimento é utilizado para produção de etanol de 1º geração como no de 2º geração, e tem como objetivo a limpeza e a quebra para desestruturar as células para tornar mais acessível aos processos químico e biológico posteriores. A segunda etapa é o pré-tratamento da biomassa para hidrólise, consiste na remoção da lignina e da hemicelulose, nesta etapa usa-se diversos processos tais como demonstrado na Figura 2.

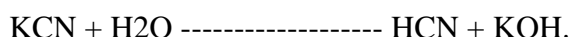
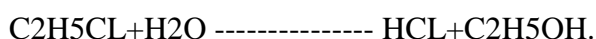
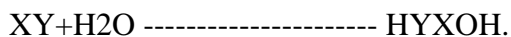
Figura 2: Processo para pré-tratamento biomassa para hidrólise

Processo	Descrição	Tempo de reação	Rendimento de xilose	Custo*
Físicos				
Explosão de vapor	A biomassa triturada é tratada com vapor (saturado, 160°-260° C) seguido de uma rápida descompressão	1-10 min	45%-65%	-
Termoidrólise	Utiliza água quente a alta pressão (pressões acima do ponto de saturação) para hidrolisar a hemicelulose	30 min	88%-98%	-
Químicos				
Hidrólise ácida	Por meio do uso de ácidos sulfúrico, clorídrico, ou nítrico, concentrados ou diluídos	2-10 min	75%-90%	+
Hidrólise alcalina	Pelo uso de bases, como hidróxidos de sódio ou cálcio	2 min	60%-75%	++
Organosolv	Uma mistura de um solvente orgânico (metanol, bioetanol e acetona, por exemplo) com um catalisador ácido (H ₂ SO ₄ , HCl) é usada para quebrar as ligações internas da lignina e da hemicelulose	40-60 min	70%-80%	
Biológicos	Utilização de fungos para solubilizar a lignina. Geralmente, é utilizado em combinação com outros processos			
Combinados				
Explosão de vapor catalisada	Adição de H ₂ SO ₄ (ou SO ₄) ou CO ₂ na explosão de vapor pode aumentar a eficiência da hidrólise enzimática, diminuir a produção de compostos inibidores e promover uma remoção mais completa da hemicelulose	1-4 min	88%	-
<i>Afex (ammonia fiber explosion)</i>	Exposição à amônia líquida a alta temperatura e pressão por um certo período de tempo, seguida de uma rápida descompressão		50%-90%	
Explosão de CO ₂	Similar à explosão de vapor		75%	

Fonte: Elaborado com base em Hamelinck et al. (2005).

HIDRÓLISE

Hidrólise é o termo aplicado a reações orgânicas e inorgânicas em que a água efetua uma dupla troca com outros compostos. Exemplo:



São consideradas reações de hidrólise aquelas onde são usados ácidos minerais e água, esta adição ajuda a iniciar ou acelerar o processo de hidrólise. Possui três processos que são: hidrólise ácida, concentrada, líquida e enzimática.

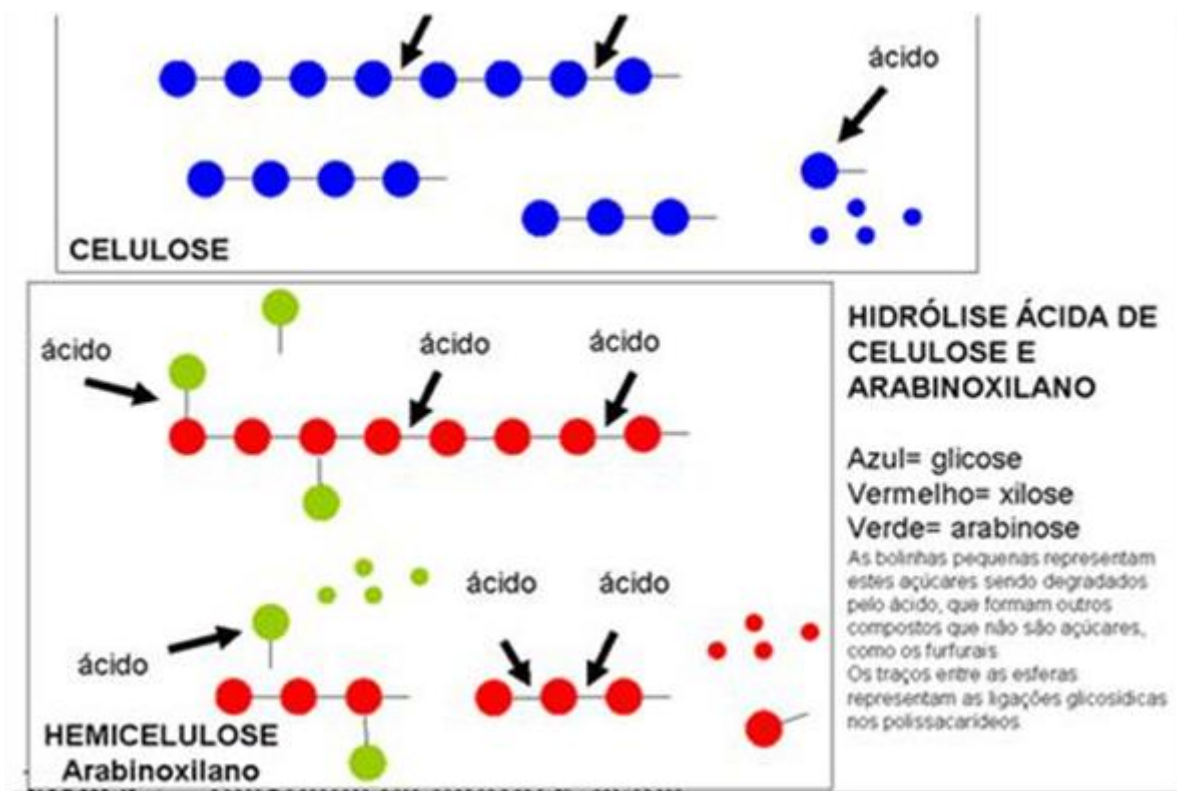
HIDRÓLISE ÁCIDA

O processo de hidrólise ácida do mosto de cana de açúcar pode ser realizada em duas fases a concentrada e diluída, e consiste no uso de um ácido forte como o sulfúrico (H_2SO_4) ou clorídrico (HCl) que são os mais usados, porém outros ácidos tem sido explorados tais como: ácido fórmico (CH_2O_2) e trifluoroacético (CF_3COOH); ácido oxálico (HO_2CCO_2H) e benzeno-sulfônico ($C_6H_5SO_3H$). O uso dos ácidos tem como objetivo a separação da sacarose, do composto glicose e frutose por que estes não são hidrolisados.

A hidrólise ácida concentrada, faz uso intenso de ácidos em torno de 30-70%, em temperatura branda de $40^\circ C$, com tempo longo de duração entre 2-6h, com rendimento de 90%.

A hidrólise ácida diluída, faz uso de pouca quantidade de ácidos, em torno de menos de 1% em temperatura elevada de $215^\circ C$, com tempo rápido de duração de 3 min., com rendimento entre 50-70%.

Figura 01: Diagrama da Hidrólise ácida de celulose e arabinoxilano.



Fonte: Buckeridge 2000

ANÁLISE DOS PROCESSOS – DESVANTAGENS E VANTAGENS

DESVANTAGENS

Os ácidos utilizados no processo têm um aspecto importante a ser analisado, como por exemplo o uso de ácido sulfúrico ou clorídrico degrada a igualmente a celulose e a hemicelulose, a celulose e formado por matéria mais resistentes a atuação dos ácidos, sendo necessário um tempo maior a exposição destes. Já a hemicelulose composta de matéria menos resistente degrada mais rápido. Esta assimetria de tempo pode gera degradação intensa na mistura, formando compostos químicos tóxicos, ocasionando problemas na próxima etapa que é a fermentação.

Assim, ao hidrolisar uma mistura de celulose e hemiceluloses, a diferença de tempo na degradação torna-se um entrave para a produção de açúcares fermentáveis. (BUCKERIDGE, 2009). Quanto ao uso de outros tipos de ácidos tais como: ácido fórmico (CH_2O_2); trifluoroacético (CF_3COOH); ácido oxálico($\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$) e benzeno-

sulfônico($C_6H_5SO_3H$) aparecem com opção de resultados interessantes porém de custo elevado para ser aplicado em níveis industriais.

Outra dificuldade advém da necessidade de neutralização da mistura contendo os açúcares para que se possa proceder a fermentação. A neutralização utiliza-se hidróxido de cálcio (calcário), no entanto ao se proceder desse modo, o ácido sulfúrico é convertido em sulfato de cálcio e não pode ser reaproveitado. Para se obterem níveis aceitáveis de comercialização de etanol, será necessário a redução dos custos associados principalmente ao consumo e reutilização dos ácidos. (GOLDEMBERG, 2007.)

A hidrólise a base de ácido diluído apresenta rendimento menor (50-70%) em comparação com como a concentrada, e a utilização de pressões e temperaturas altas exige maior demanda de energia no processo.

A hidrólise a base de ácido concentrado utiliza grandes quantidade de ácidos, comparando com o processo de ácido diluído o que exige equipamento desenvolvidos com materiais anticorrosivo, e maior tempo de processo, fatores estes que implica em maior investimento financeiro.

VANTAGENS

No que diz respeito as vantagens dos processos segundo Rodrigues & Guirardello (2008), os furfurais que se formam naturalmente durante a hidrólise ácida, poderiam ser aproveitados como matéria prima na produção de solventes e resinas para fabricação de fibra de vidro e outros materiais plásticos. Sua comercialização pelas usinas poderia torna-se rentável e contribuiria para redução de custo.

A hidrólise ácida aparece num estágio mais avançado de tecnologia perante aos outros tipos de hidrólise o que ocasiona uma melhor aceitação para aplicação em nível industrial.

HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

O uso desta tecnologia vem se aperfeiçoando ao longo de tempo, e em recente, estudos e pesquisa, que estão sendo desenvolvidas para a viabilização do etanol celulósico, no longo prazo está a possibilidade de utilizarmos fungos e bactérias para

romper a parede celular. A questão é que, assim como os fungos desenvolveram mecanismos para degradar a parede celular, as plantas desenvolveram mecanismo de defesa contra os fungos tornando-as mais resistente a degradação. Uma das formas que as gramíneas desenvolveram para resistir ao ataque enzimático parece ser a formação de interligações de ácido ferúlico entre a hemicelulose. (SANTOS et.al 2008).

A hidrólise enzimática reproduz o processo existente na natureza, em que a quebra de longas cadeias das moléculas de celulose em açúcares, é feita por enzimas chamadas celulases secretadas por fungos ou bactérias, microrganismos que se alimentam de matéria orgânica, alterando-a e formando substâncias químicas, e a fermentação por leveduras dos açúcares em etanol. O processo requer o desenvolvimento de microrganismos capazes de quebrar a celulose, fermentar o açúcar, tolerar altas concentrações de etanol, produzir exclusivamente etanol, sem subprodutos indesejáveis. (BASTOS, 2007).

Segundo Buckiridge (2009), para desenvolvermos uma tecnologia eficaz para converter a parede vegetal em açúcares fermentáveis e etanol será estratégico compreender os processos relacionados com o ataque de cada enzima sobre cada ligação na parede celular.

Um outro desafio é a fermentação dos açúcares redutores (frutose/glicose) obtidos após a hidrólise dos materiais lignocelulósicos é um estágio crítico para atingir um processo técnico e economicamente viável. A hidrólise da hemicelulose fornece pentoses (xilose e arabinose), carboidratos estes não diretamente fermentescíveis por leveduras industriais, sendo a biotransformação destas pentoses a etanol um dos desafios mais importantes a resolver no âmbito científico e tecnológico. Ainda da hemicelulose resultam hexoses tais como: glicose, manose e galactose, sendo necessárias linhagens de levedura específicas para produção de etanol. A fermentação das pentoses a etanol continua sendo uma barreira tecnológica difícil de superar. Poucos micro-organismos possuem a capacidade de fermentar as pentoses a etanol. (EMBRAPA,2015)

As linhas de pesquisa em andamento nesse sentido são:

1- Procedimentos de seleção e melhoramento de leveduras que fermentam naturalmente as pentoses a etanol.

2- Desenvolvimento de linhagens recombinantes de *Sacharomyces cerevisiae*.

3- Seleção de bactérias termofílicas.

4- Seleção de bactérias mesofílicas.

HIDRÓLISE ÁCIDA X HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

O processo químico de hidrólise ácida, tem a vantagem de envolver uma tecnologia mais conhecida, mas apresenta a desvantagem de (por usar um ácido como catalisador) ser muito rápido e envolver dificuldades de controle de modo a evitar reações indesejáveis como produção de subprodutos não fermentáveis. Na hidrólise enzimática, um processo que contempla subsídios da biotecnologia moderna, a quebra das moléculas de celulose/hemicelulose é feita por enzimas, que promove reações em meio específico com a máxima eficiência, mas de forma mais lenta e mais propensa a bloqueios e inibições. Esta envolve maior complexidade por requerer conhecimento de áreas pertinentes à biotecnologia moderna, engenharia genética e pesquisa biológica fundamental, construídas sobre os avanços da chamada “*revolução da biologia molecular*”, para o desenvolvimento da enzima. Mas essas novas técnicas abrem perspectivas e potencialidades para química do etanol, da mesma forma como vêm revolucionando indústrias como a farmacêutica.

Embora nenhuma iniciativa tenha ainda alcançado estágio de viabilidade comercial as barreiras são os elevados custos do complexo enzimático, a baixa taxa de conversão da celulose em açúcares, a necessidade de pré-tratamento para conseguir conversões eficientes. A tecnologia de hidrólise enzimática apresenta grande potencial em virtude de características como a especificidade da reação, ausência da formação de produtos secundários (inibidores da fermentação alcoólica) e reação em condições suaves que não requerem altas pressões e temperaturas ou ambientes corrosivos para equipamentos (Bioetanol de cana-de-açúcar).

Pereira Jr (2006), observa que a decisão de usar um ou outro processo de hidrólise depende do tipo de material lignocelulósico empregado. Na hidrólise da hemicelulose (que ocorre em condições mais brandas do que no caso da celulose), a estratégia tem sido a utilização de ácido sulfúrico diluído. No caso da celulose, como a hidrólise química requer condições de alta severidade (elevadas temperaturas, grande tempo de exposição e altas concentrações de ácido), pela maior resistência ao ataque

hidrolítico, o uso da hidrólise enzimática seria indicado (pela ausência de condições severas). Segundo o autor, tal estratégia tecnológica difere da concepção de processos antigos em que se buscava a hidrólise química conjunta da celulose e da hemicelulose, pois são polissacarídeos com diferentes suscetibilidades ao ataque hidrolítico.

A aposta norte-americana e europeia no etanol lignocelulósico tem recaído no desenvolvimento dos processos de hidrólise enzimática, enquanto no Brasil o interesse das empresas parece mais voltadas para a hidrólise ácida – ainda que muita pesquisa acadêmica seja realizada nas duas áreas. No Brasil duas iniciativas são frequentemente mencionadas: o projeto Dedini Hidrólise Rápida(DHR) e mais recentemente da Oxiteno S.A. (Inovação Unicamp,2006).

No processo liderado pela DEDINI, conhecido como DHR(Dedini Hidrólise Rápida) o solvente (etanol) desestrutura a matriz celulose-hemicelulose-lignina, dissolvendo a lignina, hidrolisando a hemicelulose e expondo a celulose para ação de ácido sulfúrico diluído, que promove rapidamente (10 a 15 minutos) a hidrólise dessa fração, sob temperaturas de 170° a 190°C e pressões da ordem de 25 bar. Trata-se de um processo contínuo que vem operando desde 2003 de modo uniforme e estável. Embora ainda haja pontos a aperfeiçoar, já foram superados desafios complexos, como alimentação contínua de bagaço em reatores sob pressão elevada de materiais compatíveis com as altas solicitações mecânicas em ambientes muito corrosivos. Como, nesse processo, a fração das pentoses não é aproveitada, os rendimentos são relativamente baixos, da ordem de 218 litros de bioetanol por tonelada de bagaço seco. Mas futuramente espera-se atingir níveis próximos de 360 litros por tonelada de bagaço, na medida em que essa fração de açúcares venha a ser utilizadas. (ROSSEL E OLIVEIRA, 2004).

A segunda iniciativa, mais recente, envolve uma empresa petroquímica que está buscando parcerias para não apenas desenvolver plenamente a tecnologia de hidrólise ácida (biomassa proveniente do bagaço da palha da cana) mas a implantação efetiva de uma biorrefinaria e o desenvolvimento de hidrogenólise para a substituição de fonte de matéria prima de produto da nafta pelo etanol. Resumo das principais características dos processos de hidrólise ácida e enzimática. Os dois processos são atualmente conhecidos, mas apresentam baixos rendimentos, investimentos elevados e ainda sem viabilidade econômica:

HIDROLISE ÁCIDA (BIOETANOL DE CANA-DE-AÇÚCAR):

1- Quebra da celulose/hemicelulose por adição de ácido (sulfúrico ou outros). O a quantidade de ácido precisa ser muito bem controlada para evitar reações paralelas indesejáveis.

2- Tecnologia simples com base científica conhecida.

3- Prazo mais curto para o desenvolvimento da tecnologia.

4- Em tese, menor risco de retorno.

5- Desafio em termos de inovação está centrado no desenvolvimento de equipamentos com base em materiais mais resistentes a corrosão.

6-Foco de brasileiras (Dedini e Oxiten).

HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

1- Quebra da celulose/hemicelulose por enzimas há necessidade de manipulação de genética de microrganismo para a produção de enzimas capazes de reduzir etapas e consequentemente custos do processo.

2- Tecnologia mais complexa com base científica da biotecnologia moderna e menos conhecida.

3- Prazo mais longo para desenvolvimento da tecnologia

4- Possivelmente, maiores riscos e também maior retorno.

5- Desafio centrado no desenvolvimento de enzimas a custo competitivos.

6- Foco de empresas e programa do governo dos Estados Unidos da União Européia (Programa de Biomassa do US DOE e projetos prioritários do Programa de Biomassa da União Européia).

MATÉRIAS-PRIMAS LIGNOCELULOSICO PARA PRODUÇÃO DE ETANOL DE 2º GERAÇÃO

BAGAÇO DE CANA

Segundo Yabe especialista em biocombustíveis do BNDES afirma que a oferta de etanol de segunda geração do Brasil tem potencial para atingir 130 milhões de litros em 2015, colocando o país entre os poucos produtores deste biocombustível. Atualmente o Brasil produz aproximadamente 27 bilhões de litros, se todas as nossas destilarias convertessem a sua tecnologia para incluir o etanol de segunda geração, seria possível adicionar metade desta produção, sem acrescentar um hectare de cana a mais, aproveitando apenas a biomassa já produzida pelo país.

De acordo com Finguerut o etanol de 2º geração é o pré-sal da cana de açúcar e que com o mesmo potencial agrícola de hoje pode-se produzir entre 30 a 45% a mais de etanol de 2º geração. Segundo Neto (2015), o etanol de segunda geração tem anunciado rendimento de 130 litros de etanol por tonelada de biomassa em testes de laboratório e de, no máximo, 380 litros de etanol nos testes de campo. Para amortizar custos e ser comercialmente viável, uma usina precisa obter um rendimento acima de 300 litros de etanol por tonelada de biomassa processada. "A Petrobras tem obtido uma produção de 340 litros por tonelada de biomassa em laboratório e 300 litros por tonelada em experimentos de campo"

O bagaço da cana é um resíduo industrial do processo da produção de etanol 1º geração e açúcar, que apresenta um grande excedente e é a principal matéria prima para produção de etanol 2G o que pode aumentar expressivamente a oferta deste combustível. Mas também é usado nas usinas para a produção de energia para o processo industrial, podendo ser comercializado caso haja excedente, atualmente vem sendo uma fonte de rendimentos importantes e concorrente na produção de etanol. Neste acirramento em busca da matéria prima para a produção de etanol 2G ou para a geração de energia elétrica seria viável o desenvolvimento de pesquisas em busca de um substituto energético com características iguais ou superior bagaço. A Agência Nacional do Petróleo (ANP) realizou em novembro de 2013 o primeiro leilão composto por 240 áreas para exploração do gás e óleo de xisto. O Brasil segundo a Agência Internacional de Energia (AIE) possui a 10º maior reserva do mundo, estimada 6,4 em trilhões de m³. Dentre os locais que foram leiloados existem áreas tradicionais de atuação do setor sucroenergético o que possibilitaria haver sinergia entre os dois setores produtivos em busca de tecnologia de geração de energia para desenvolvimento do país.

SWITCHGRASS

- uma espécie perene nativa das planícies das Américas, desenvolvimento acelerado, resistente a condições climáticas adversas (temperaturas baixas ou altas e baixa umidade), se desenvolve em solo de baixa qualidade. É considerada uma cultura considerada invasiva.

Segundo Bransby (2006), esta espécie e algumas variações dela podem atingir até 2 metros de altura e produz entre 5 a 10 toneladas de biomassa por hectare (10.000m²) 100 litros de etanol por tonelada, usa pouco ou quase nenhum fertilizante. Esta espécie consome menos combustível fóssil para a sua produção, reduzindo o gasto energético no processo, pois não precisam de tratores ou aviões para espalhar agrotóxicos, herbicidas conceitos básicos de sustentabilidade e meio ambiente. Outros benefícios são citados tais como; diminuição do fluxo de vento e evaporação. como resultado menos erosão do escoamento de água superficial, pode ser cultivada em terras marginais em rotação com outras culturas, o sistema radicular é profundo, o que resulta em baixo consumo de água, excelente habitat para fauna local, raiz é um excelente sumidouro de carbono.

Segundo estudos realizados no Argonne National Laboratory (EUA) indicam que 70% desta gramínea é composta por celulose, que para cada unidade de energia gasta para produzir etanol, gera-se 10 unidades equivalentes de energia, resultado bem superior para produzir energia através do milho. O processo que está sendo desenvolvido para obtenção de etanol é através da hidrólise enzimática onde o custo estimado é de aproximadamente US\$ 2,70/galão de etanol produzido. Valor considerado elevado, inviabilizando-o economicamente.

De acordo com Albert Kausch, da University of Rhode Island (EUA), uma das soluções apontadas seria desenvolver uma enzima engenheirada que faria duas funções ao mesmo tempo a quebra da celulose e a fermentação o que poderia reduzir o custo da produção para aproximadamente US\$ 1,00/galão de etanol o que representa em torno de 25% menor que o custo para se produzir o etanol de milho.

MISCANTHUS

Segundo definição de Baldwin da Mississippi State University o miscanthus é uma gramínea perene, de clima temperado, com rápido crescimento e potencial para produzir sacarose em moldes muito similares aos da cana. Esta gramínea de crescimento rápido pode atingir de 3 a 4 metros de altura em pouco meses, e produz entre 14 a 17 toneladas de biomassa em por hectare(10.000m²) pode ser cultivado em solo pobre em condições climáticas adversas. Como o sistema radicular e profundo a planta pode ter acesso água e nutrientes, sem a necessidade de uso de fertilizantes e irrigação, são resistente a insetos, a não ser em raros casos de solo arenoso, e é excelente na captura de carbono através da fotossíntese. Em comparação com switchgrass que o plantio precisa de ser renovado entre três a cinco anos de corte, o miscanthus gigante precisa de renovação apenas depois de oito anos ou mais, demonstrando maior rendimento e durabilidade. A produção de etanol celulósico de miscanthus é esperado para ser tanto quanto 11.000 litros por hectare(10.000m²).

CONCLUSÃO

A volatilidade do mercado mundial de petróleo, as perspectivas de esgotamento de fontes fósseis, os riscos geopolíticos nas questões associados exploração de recursos no oriente médio e outras potências instáveis politicamente, compromissos com questões ambientais e social e saúde humana tem levado a busca por fonte renováveis e mais amistosos com o meio ambiente. O etanol celulósico ou de 2ª Geração, caso consiga resolver as questões impeditivas de desenvolvimento, agregaria benefícios tornando-se possivelmente um energético importante para a matriz energética mundial. Quanto ao Brasil torna-se imperativo a manutenção das pesquisas na área, como se fora um **“PRO-ETANOL DE CELULOSE”**, repentino o esforço que fora realizado no período de 1970 a 1990 quando houve um grande desenvolvimento tecnológico e nos tornamos líder mundial.

As pesquisas para o desenvolvimento devem concentrar esforços no domínio da tecnologia da *“hidrólise enzimática”* e no desenvolvimento de espécies de cana de açúcar e outras culturas geneticamente modificada com o intuito, de não competição com produção de alimentação para seres humanos, e busca para otimizar o processo de obtenção de etanol aumentando a oferta deste combustível renovável com baixa emissão

de carbono. Quanto à questão de sinergia entre o setor sucroenergético e o da exploração do xisto, faz-se necessário estudo de viabilidade para a integração de dois setores, importantes da economia brasileira.

REFERÊNCIAS

Ali, M. Mark, R e Daniel, J.S Disponível em; **Conditioning hemicelulosishydrolysates for fermentation: effect of overliming on sugar and ethanol yields.** Process Biochemistry 44 EUA, 2006, p1806-1811.

Argonne National Laboratory. Disponível em: <http://www.anl.gov>. Acesso em 21/07/2015.

Artur Yabe. **Entrevista concedida para a agência de notícia REUTERS-Brasil em 17/02/2015.** Disponível em: <http://br.reuters.com/article/domesticNews/idBRSPEA1G05A20140217>. Acesso em: 21/07/2015

Bastos, Valéria de Delegado. **“Etanol Alcoolquímica e Biorrefinarias”.** BNDES Setorial, RJ, n 25, p5-38 março 2007.

Bioetanol de Cana-De-Açúcar Energia para o Desenvolvimento Sustentável/organização BNDES e CGEE – Rio de Janeiro: BNDES, 2008.

Bransby, David. SwitchGrass: **Alternative Energy Source?.** <http://www.npr.org/templates/story/story.php?storyId=5183608>. Acesso em: 21/07/2015.

BUCKERIDGE, M.S., SILVA, G.B. & CAVALARI, A. A. (2008). **Parede Celular.** In: Kerbauy, G.B. (ed). 2ed. Fisiologia Vegetal, Guanabara Koogan: Rio de Janeiro. Pg. 165-18(2008)

Buckeridge, M.S. & Dietrich, S.M.C. **Galactomannans from Brazilian legume seeds.** Revista Brasileira de Botânica v. 13 Brasil p:109-112 .2000

Buckeridge M..S. **Bioethanol from Sugarcane: Combining Technological and Environmental Benefits for Sustainable Future.** Global Change Biology Bioenergy. Draft. Artigo em análise para publicação. Maio de 2009.

dos Santos W.D Ferrarese, M.M..L., Ferrarese-Filho, O. (2008a). **Ferulic Acid: An Allelochemical Troublemaker.** Functional Plant Science and Biotechnology, 2 (1), 47-55

EEL-USP.

Hidrólise. Disponível em: <http://www.dequi.eel.usp.br/~barcza/Hidrolise.pdf>. Acesso em: 15/07/2015.

EMBRAPA.

Disponível em:

<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000g63ym1ge02wx5ok0o71pxtm0b852y.html>: Acesso em: 17/07/2015.,7

FINGUERUT, Jaime. **O etanol de 2ª geração é o pré-sal da cana-de-açúcar.** Equipe Infoenergia, 20, mai. 2010. Disponível em: <http://www.infoenergia.com.br/paginas/noticias.asp?Tipo=S&codigo=9> Acesso em 21/07/2015

Goldemberg, J. **Ethanol for a sustainable energy future.** p 315:818, 2007.

GOLDEMBERG J., NIGRO F. B. E. e COELHO S. T.; **Bioenergia no estado de São Paulo: situação atual, perspectivas, barreiras e propostas.** - São Paulo - SP : Imprensa Oficial, 2008.

Inovação Unicamp. (2006). **Oxitenio apresenta projeto ao BNDES para construir biorrefinaria; quer obter etanol a baixo custo para fabricar produtos químicos** 7.8.2006.

Disponível em: <http://www.inovacao.unicamp.br/report/news-oxiteno060807.shtml>. Acesso em: 10/07/2009

Lima, D.U., Santos, H.P., Tiné, M.A., Molle, F.D & Buckeridge, M.S. **Pattens of expression of cell wall related genes in sugar cane. Genetics and Molecular Biology** 24:p191-198 2001
Marcoccia, R.A. A participação do etanol brasileiro em uma nova perspectiva na matriz energética mundial

Pereira, Jr. Nei. **Biotechnologia de materiais lignocelulósico para produção química EQ/UFRJ, Premio Abiquim de Tecnologia 2006.** Poole, Alan Douglas; Moreira Jose Roberto. Disponível em: Estudo sobre o etanol e o metanol como alternativas para a substituição do petróleo no Brasil. Inst. de Física da Univ. de São Paulo, 1979.

Rossel, C.E.V. & Oliveira, J.L **Produção de Álcool a partir do bagaço: o processo DHR – Dedini Hidrólise Rápida.** Dedine S/A Industria de Base, Piracicaba mar.2004

Silva, G.B. **A importância da parede celular para a filogenia das Pteridofitas.** 2005 162 f Dissertação de mestrado em Biodiversidade Vegetal e Meio Ambiente . Instituto de Botânica de São Paulo. SP 2005. z9

Technology Review. Resedesign life to make ethanol. Technology Review – na MIT Enterprise. Disponível em: http://www.technologyreview.com/printer_friendly_article.aspx?id170552. Acesso em 10/07/2009.

Yabe Artur. **Entrevista concedida para a agência de notícia REUTERS-Brasil** em 17/02/2015. Disponível em: <http://br.reuters.com/article/domesticNews/idBRSPEA1G05A20140217>. Acesso em: 21/07/2015