

UNIVERSIDADE DO SAGRADO CORAÇÃO

WILLIANS CAMPOS DOS SANTOS

OBTENÇÃO DE ETANOL A PARTIR DA CELULOSE

BAURU
2013

WILLIANS CAMPOS DOS SANTOS

OBTENÇÃO DE ETANOL A PARTIR DA CELULOSE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química, sob a orientação da Profa. Dra. Ana Paula Cerino Coutinho.

BAURU
2013

Santos, Willians Campos dos
S2378o

Obtenção de etanol a partir da celulose / Willians Campos dos Santos -- 2013.
34f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Paula C. Coutinho.
Coorientador: Prof. Me. Carlos Henrique Conte.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade do Sagrado Coração – Bauru – SP.

1. Etanol. 2. Biomassa. 3. Celulose. 4. Lignocelulose. 5. Obtenção. I. Coutinho, Ana Paula Cerino. II. Conte, Carlos Henrique. III. Título.

WILLIANS CAMPOS DOS SANTOS

OBTENÇÃO DE ETANOL A PARTIR DA CELULOSE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química, sob a orientação da Profa. Dra. Ana Paula Cerino Coutinho.

Banca examinadora:

Profa. Dra. Ana Paula Cerino Coutinho
Universidade do Sagrado Coração

Prof. Me. Carlos Henrique Conte
Universidade do Sagrado Coração

Prof. Dr. Fernando Tozze Alves Neves
Universidade do Sagrado Coração

Bauru, 10 de dezembro de 2013.

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, a minha mãe pelo incentivo e a minha orientadora pelo apoio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela sabedoria, pela força e por ter me guiado pelo caminho para a conclusão deste trabalho, a minha mãe pelo apoio incondicional que nos momentos difíceis sempre me incentivou a não desistir, aos meus professores por me proporcionarem conhecimento permitindo assim que eu seja um profissional qualificado, em especial a minha orientadora Ana Paula por dividir comigo sua experiência e sua sabedoria, a minha namorada que participou dessa jornada me dando total apoio. Agradeço também ao meu amigo Danilo Negão que me ajudou no meu abstract, sendo muito parceiro nessa minha jornada.

RESUMO

Os combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) são as principais fontes de energia; além de ser utilizados como insumos para uma grande variedade de produtos químicos, como a gasolina e o óleo diesel. Entretanto, são recursos naturais finitos e causam impactos ambientais negativos, como o aquecimento global. Os biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir os combustíveis fósseis, podendo ser produzido a partir de diversas espécies vegetais. Esse tipo de combustível é pesquisado desde o século 20, principalmente na Europa e está inserido no Brasil há mais de 80 anos. Um dos objetivos dos biocombustíveis é diminuir a dependência dos recursos não renováveis e reduzir os impactos ambientais. As matérias-primas mais utilizadas na obtenção de etanol de segunda geração são: bagaço e palha da cana de açúcar, resíduos do sorgo sacarino, palha e sabugo de milho entre outros. Os diferentes tipos de biomassa lignocelulosicas são constituídos de três principais partes: celulose (35-50%), hemicelulose (20-35%) e lignina (10-25%), e apresentam características químicas similares as da madeira, mas com diferentes quantidades percentuais dependendo do tipo de biomassa. Para produzir etanol a partir da biomassa é necessário que a matéria-prima seja submetida a um pré-tratamento que desorganiza o complexo lignocelulósico. A obtenção de etanol a partir de materiais lignocelulosicos reduz a queima dos mesmos em caldeiras diminuindo assim a emissão de gases poluentes, tem-se a mesma área plantada, mas com melhor aproveitamento de resíduos causando um menor impacto ambiental.

Palavras-chave: Obtenção de etanol. Celulose. Biomassa.

ABSTRACT

The fossil fuels (charcoal, petroleum, gas) are the main source of energy; besides being utilized as input for a large variety of chemical products, as gasoline and diesel oil. However they are finite natural resources and cause negative ambiental impacts, as the global warming. The biofuels are derivatives from renewable biomass that can substitute fossil fuels, they can be produced from many vegetal species. This type of fuel is researched since the 20th century, mainly in Europe and is inserted at Brasil for more than 80 years. One of the objectives of biofuels is to diminish the dependance of the non-renewable resorces and reduce the ambiental impacts. The most utilized feedstock in the obtainment of secound generation ethanol are: sugarcane bagasse and straw, sweet sorghum leavings, corn straw and cob among others. The differents kinds of lignocellulosic biomass are constituted of three main parts: cellulose (35-50%), hemicellulose (20-35%) and lignine (10-25%), and they present similar chemical features to the wood, but with different percentual amount depending of the biomass type. To produce ethanol from biomass it is necessary that the feedstock be submitted to a pre-treatment that disorganize the lignocellulosic complex. The obtention of ethanol from lignocellulosic materials reduce burning of them in boilers lowing then the emission of poluent gases, so there's the same planted área, but with better approvement of the leavings, causing lower ambiental impact.

Key-words: Ethanol obtention. Cellulose. Biomass.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Sequência de reações enzimáticas pela fermentação alcoólica.....	14
Figura 2 - Estrutura molecular da sacarose.....	16
Figura 3 - Estrutura da amilose e da amilopectina.....	18
Figura 4 - Estrutura da parede celular.....	20
Figura 5 - Série histórica de geração de resíduos lignocelulósicos no Brasil.....	21
Figura 6 - Complexo lignocelulosico antes e após o pré-tratamento.....	22
Figura 7 - Ação da enzima celulase sobre a celulose, e da hemicelulase sobre a hemicelulose.....	25
Figura 8 - Representação esquemática da ação catalítica do complexo enzimático (celulase) sobre celulose com geração de glicose.....	25
Figura 9 - Mecanismo de hidrólise da celulose catalisada por ácido.....	26
Figura10 - Fluxograma do processo de obtenção do etanol a partir de materiais lignocelulósicos.....	28

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	10
2.1	OBJETIVO GERAL.....	11
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO.....	11
3	ETANOL	12
3.1	HISTÓRICO.....	12
3.2	CLASSIFICAÇÃO.....	12
3.3	PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE ETANOL.....	13
3.4	MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE ETANOL.....	15
3.4.1	Cana-de-açúcar	16
3.4.2	Cereais	17
3.4.3	Biomassa (palha e bagaço)	19
3.4.4	Processo Térmico	22
3.4.5	Hidrólise Enzimática	24
3.4.6	Hidrólise Ácida	25
3.5	FERMENTAÇÃO.....	27
3.6	ETANOL PRODUZIDO A PARTIR DA CELULOSE.....	28
4	CONCLUSÃO	30
	REFERÊNCIAS	31

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) são as principais fontes de energia; além de ser utilizados como insumos para uma grande variedade de produtos químicos, como a gasolina e o óleo diesel. Entretanto, são recursos naturais finitos e causam impactos ambientais negativos, como o aquecimento global. (FERREIRA, ROCHA, 2009).

Para minimizar os efeitos negativos do uso de combustíveis fósseis, o Brasil na década de 70 deu-se início a uma nova fase na produção de etanol. A crise do petróleo de 1973 associada à queda no preço do açúcar provocou enormes investimentos nesse setor e em 1975 o governo criou o Programa Nacional do Álcool (Pró-álcool), cujo maior objetivo era estimular a produção de álcool para atender a demanda do mercado interno e externo e consequentemente diminuir a dependência nacional do petróleo importado. A redução de custos para produção de etanol e o aumento do preço internacional do petróleo mobilizaram inúmeros novos empreendimentos nos últimos anos. (LEITE, CORTEZ, 2010).

Os biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir os combustíveis fósseis, podendo ser produzido a partir de diversas espécies vegetais. Esse tipo de combustível é pesquisado desde o século 20, principalmente na Europa e está inserido no Brasil há mais de 80 anos. Um dos objetivos dos biocombustíveis é diminuir a dependência dos recursos não renováveis e reduzir os impactos ambientais. (FERREIRA, ROCHA, 2009).

Atualmente, o etanol obtido a partir do caldo de cana-de-açúcar (etanol de primeira geração) é o único combustível capaz de atender à crescente demanda mundial por energia renovável, além de apresentar como vantagem o baixo custo e menor poluição em comparação com combustíveis fósseis (as emissões gasosas com a queima do etanol são 60% menores do que as emissões com a queima de gasolina). (LEITE, CORTEZ, 2010).

Para a produção de etanol também é possível a utilização de diferentes matérias-primas, como milho, mandioca, resíduos de agroindústrias e material celulósico. Então, para aumentar a produção desse combustível, a indústria aperfeiçoou e desenvolveu processos para que a fabricação de etanol de diferentes matérias-primas se tornasse viáveis economicamente. (SANTOS et al., 2012).

O aproveitamento do componente lignocelulósica da biomassa, como os resíduos agrícolas (palha e bagaço de cana-de-açúcar, palha de trigo e resíduos de milho) e resíduos florestais (pó e restos de madeira), assim como o capim elefante para produção de etanol combustível (etanol de segunda geração) é considerada uma alternativa promissora para atender a demanda mundial por combustíveis, porém encontra obstáculos técnicos e econômicos. (SANTOS et al., 2012).

Entre os diferentes tipos de biomassas, a palha e o bagaço de cana-de-açúcar se destacam como fonte energética, pois tem grande potencial para geração de calor, eletricidade e produção de etanol (uma tonelada de palha equivale a 1,2 a 2,8 barris de petróleo). (SANTOS et al., 2012).

Considerando que houve um aumento na produção de etanol, existe a preocupação de que o aumento do cultivo da cana prejudique a plantação de outras culturas. Nesse contexto, fica evidente a importância da obtenção do etanol a partir da celulose, pois esse processo torna mais eficiente a obtenção do etanol sem a necessidade de aumentar a área de cultivo da cana.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve o objetivo de avaliar a obtenção do etanol a partir da celulose destacando suas vantagens.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar os métodos utilizados na produção de etanol a partir da celulose;
- Diferenciar as vantagens e desvantagens do processo de hidrólise;
- Verificar a viabilidade química e econômica do processo de obtenção do etanol a partir da celulose.

3 ETANOL

3.1 HISTÓRICO

O etanol é um dos produtos químicos orgânicos mais antigos, é fonte de energia renovável, tem a vantagem de diminuir a dependência do petróleo, além de reduzir os impactos ambientais. A sua produção é realizada por tecnologia tradicional. (FUGITA, 2010).

O Brasil foi o pioneiro na produção de álcool combustível. Entretanto, o sucesso do carro a álcool só foi possível por uma tecnologia que surgiu nos Estados Unidos na década de 80, conhecida por bicombustíveis ou flex. Essa tecnologia foi impulsionada pela pressão do estado da Califórnia para desenvolver carros que poluíssem menos e, aliado a isso eram oferecidos descontos em impostos desses carros. Porém, como nos EUA a demanda de veículos era maior do que a produção de álcool, carros movidos apenas por etanol não era uma boa alternativa, foi então que surgiram os primeiros carros bicombustíveis. (MAFRA et al., 2009).

O aumento na produção de carros “flex-fuel” provocou o crescimento da produção de álcool hidratado. Em 2003, o consumo de álcool era de 4,3 bilhões de litros e em 2009 esse consumo chegou a 16,5 bilhões de litros. (MENEGUETTI, MEZARROBA, GROFF, 2010).

A Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) estima que a produção de etanol no ciclo 2013/2014 será de 27,1 bilhões de litros no Brasil, um valor 15% maior que a produção do ciclo anterior de 2012/2013. O maior aumento será na região Centro-Sul que deverá produzir 25,279 bilhões de litros. (CAETANO; BATISTA, 2013).

3.2 CLASSIFICAÇÃO

Segundo Ribeiro (2003) existe cinco tipos de álcool:

- Álcool hidratado carburante: é o álcool a 92º GL (92% de álcool + 8% de água) utilizado como combustível direto nos veículos movidos à álcool;

- Álcool anidro: É o álcool a 99,6° GL (99,6% de álcool + 0,4% de água) utilizado como aditivo aos combustíveis. Atualmente no Brasil a gasolina possui 24% de álcool anidro;

- Álcool anidro especial: É o mesmo álcool descrito anteriormente, porém sem contaminantes (benzeno e ciclo-hexano), produzido através do processo de peneira molecular;

- Álcool refinado e neutro: É o álcool neutro de impurezas, com pouco odor e mais barato que o álcool extra neutro, por isso é utilizado por indústrias de bebidas e cosméticos;

- Álcool extra neutro: É o álcool mais puro, não interfere em aromas ou sabores é utilizado na elaboração de bebidas, cosméticos e produtos farmacêuticos.

3.3 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO ETANOL

O álcool pode ser obtido através de três maneiras: destilação, fermentação e por via sintética. A via destilatória é pouco utilizada no Brasil, sendo empregado apenas em certas regiões vinícolas para o controle de preço de determinadas castas de vinho de mesa. Na produção através de via sintética, o etanol é gerado a partir de hidrocarbonetos não saturados, como o eteno, e o etino e de gases de petróleo e da hulha, esse método é uma forma econômica de produzir álcool em países em que existe grande reservas de petróleo e uma indústria avançada. A via fermentativa é a mais importante no Brasil devido ao fato da grande disponibilidade de matérias-primas naturais e a possibilidade de cultivo em quase todo território e durante todo o ano. (PIMENTA; OLIVEIRA, 2010).

A produção de etanol a partir da cana é feito pela extração e fermentação do caldo que é purificado e esterilizado e depois ocorre o processo de fermentação por meio de leveduras *Saccharomyces cerevisiae*. O álcool resultante do processo é separado da água por destilação. (BUCKERIDGE; SANTOS; SOUZA, 2008).

O ideal no processo de obtenção do etanol é cortar e moer a cana no mesmo dia, admitindo-se até três dias de conservação, pois quanto maior o tempo entre o corte e moagem maior é o risco de deterioração física, química e enzimática que prejudicam a fermentação. O caldo que se obtém da moagem da cana é misturado

É no citoplasma celular que a fermentação ocorre, e as enzimas glicolíticas sofrem ação de diversos fatores, como pH e temperatura, que podem estimular ou inibir a ação enzimática interferindo na fermentação conduzida pelas leveduras. (PIMENTA; OLIVEIRA, 2010).

Os carboidratos que são considerados substratos para fermentação podem ser endógenos (constituintes da levedura como o glicogenio, e trealose) ou exógenos (sacarose, glicose, frutose e outros). Estes últimos são concedidos a levedura. (PACHECO, 2010).

A principal via metabólica envolvida na fermentação alcoólica é a glicólise, onde uma molécula de glicose é metabolizada e convertida em duas moléculas de piruvato. Na ausência de oxigênio (anaeróbias), o piruvato é convertido em etanol com desprendimento de CO₂. Dois ATPs produzidos na glicólise são utilizados no processo de biossíntese das leveduras, que envolve diversas reações bioquímicas que necessitam de energia. Portanto há uma forte relação entre a produção de etanol e o crescimento das leveduras isso significa que as leveduras devem ser consideradas como subproduto. Sem que ocorra o consumo contínuo de ATP pelo crescimento celular, haverá interrupção do metabolismo glicolítico imediatamente. Em razão de ocorrer acúmulo de ATP no interior da célula, ocorre a inibição da fosfofrutoquinase, uma das enzimas mais importante, que tem a função de regular a glicólise. (PACHECO, 2010).

A principal função da levedura ao metabolizar os carboidratos em anaerobiose é gerar ATP (Adenosina Trifosfato) que será utilizada para a realização de muitas funções fisiológicas tais como absorção, excreção. Outra função é a biossíntese necessária a manutenção da vida, multiplicação e crescimento. O CO₂ e o etanol são considerados somente produtos de excreção do micro-organismo sem nenhuma utilidade metabólica para a célula em anaerobiose. (PACHECO, 2010).

3.4 MATÉRIAS PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE ETANOL

No Brasil, as matérias-primas de importância econômica imediata para produção de etanol são os melaços e a cana-de-açúcar. (PIMENTA; OLIVEIRA, 2010).

O etanol pode ser obtido a partir de qualquer matéria-prima que contenha açúcar ou outro carboidrato. Entretanto, na escolha da matéria-prima é preciso avaliar a viabilidade econômica considerando o volume de produção, o rendimento industrial e o custo para fabricação. (MICHEL JUNIOR, 2010).

Existem várias formas de classificação das matérias-primas que podem ser utilizadas para a produção de etanol. Então, a classificação é em açucaradas (cana-de-açúcar, beterraba, sorgo sacarino, milho sacarino, melaços, mel de abelhas e frutas), amiláceas e feculentas (grãos amiláceos, raízes e tubérculos feculentos) e celulósicas (palhas, madeiras, resíduos agrícolas e resíduos sulfíticos de fábrica de papel). (MICHEL JUNIOR, 2010).

A composição das matérias-primas varia de acordo com um grande número de fatores, como a variedade, a idade, as regiões e as condições climáticas, de maturação, de colheita, de transporte, de armazenamento e de industrialização. (PIMENTA, OLIVEIRA, 2010).

3.4.1 Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) é uma planta semi-tropical perene, suscetível às mudanças climáticas anuais. As exigências climáticas variam de acordo com a finalidade: etanol, açúcar, aguardente ou forragem. (FUGITA, 2010).

No Brasil, a cana-de-açúcar é cultivada em todas as regiões e o seu cultivo continua aumentando em áreas próximas as usinas e em novos empreendimentos, que estão sendo instalados em diversas áreas do estado de São Paulo, Minas Gerais, Goiás, Mato grosso do Sul, Mato Grosso do Norte e Nordeste brasileiro. (SILVA, 2010).

O açúcar predominante na cana-de-açúcar é a sacarose, como mostra a Figura 2.

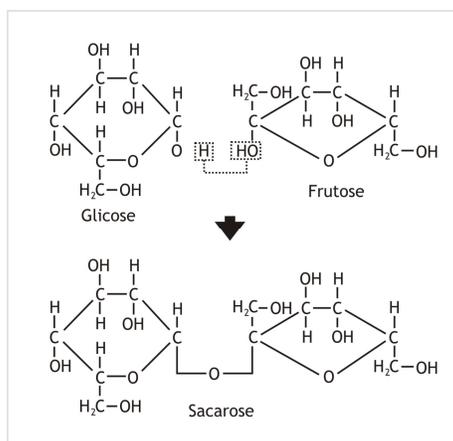


Figura 2 - Estrutura molecular da Sacarose.
Fonte: Bobbio e Bobbio (1995, p. 44).

A sacarose é um dissacarídeo composto por uma molécula glicose e frutose. A proporção desses açúcares na cana madura são iguais.

O caldo resultante da moagem da cana possui entre 78 e 86% de água, 10 e 20% de sacarose, 0,1 e 2% de açúcares redutores, 0,3 e 0,5% de cinzas e entre 0,5 e 1,0% de compostos nitrogenados . O pH do caldo pode variar de 5,2 a 6,8. (PIMENTA; OLIVEIRA, 2010).

3.4.2 Cereais

Milho, mandioca , arroz, centeio e trigo também podem ser utilizados na produção de etanol, pois são ricos em amido. Mas, ainda não tem importância econômica para o Brasil. O milho limpo, ventilado apresenta de 9 a 15% de água, 59 a 70% de extrativos não nitrogenados, 5 a 15% de material proteico, 1,5 a 8,5% de material celulósico e 1,3 a 4% de cinzas. (PIMENTA; OLIVEIRA, 2010).

O amido é o segundo maior carboidrato de reserva de plantas, sendo que o primeiro é a celulose. O material puro pode ser obtido por processos simples a partir de partes da planta que concentram o amido. (COLLARES, 2011).

A fórmula geral do amido é $(C_6H_{10}O_5)_n$. Os monômeros de glicose estão ligados pelos carbonos C1-C4 e C1-C6 e são constituídos de ligações glicosídicas α (1-4) e α (1-6) conforme mostra a figura 3. (BOBBIO; BOBBIO, 1995).

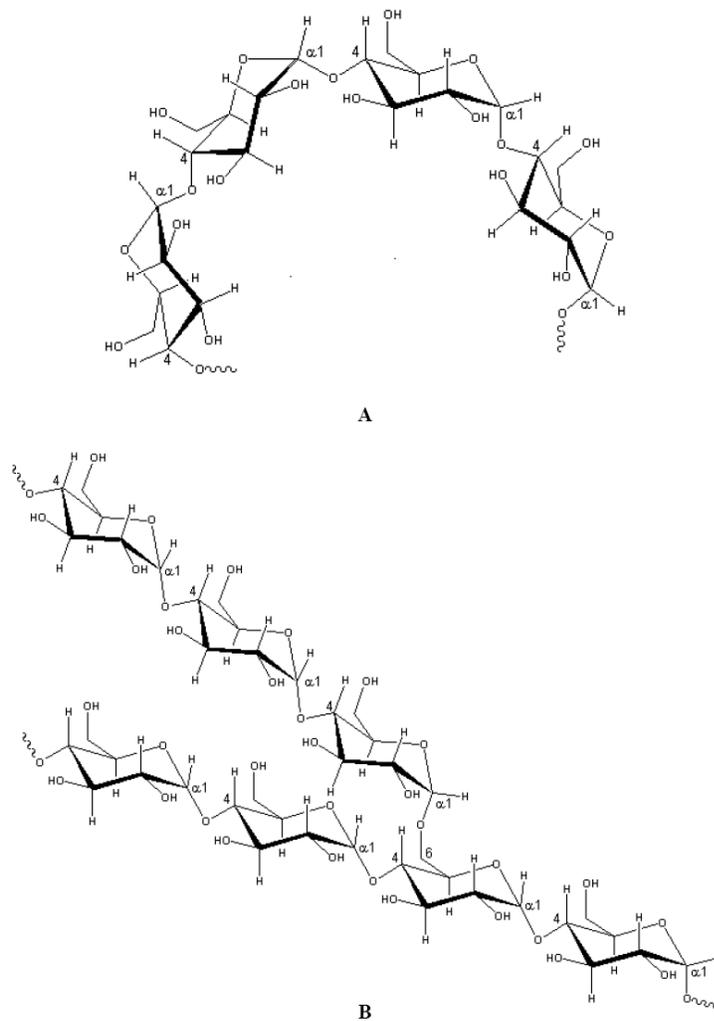


Figura 3 - A) Estrutura da amilose [polímero linear composto por D-glicoses unidas em α -(1-4)]. B) Estrutura da amilopectina [polímero ramificado composto por D-glicoses unidas em α -(1-4) e α -(1-6)].

Fonte: Bobbio e Bobbio (1995, p. 53).

Os EUA é o líder na produção de etanol de milho. Quando comparado ao etanol de cana apresenta grande diferença de rendimento e em consequência no custo-benefício. Primeiramente, no Brasil, o preço para os produtores é R\$ 0,42 o litro do etanol da cana, enquanto que o do milho é R\$ 0,54 o litro, entretanto o etanol do milho apresenta como vantagem o fato de que a matéria prima pode ser estocada em silos e a tonelada do milho rende 380 litros de etanol, enquanto que a de cana rende 70 litros. Porém a cana causa um impacto na agricultura menor. No Brasil,

cada hectare gera de 60 a 120 toneladas de cana, já no caso do milho um hectare produz cerca de três toneladas, portanto é a fonte menos eficiente, pois a produtividade por hectare da cana-de-açúcar é quase o dobro do milho. (ALLEGRUSSI, 2008).

3.4.3 Biomassa (palha e bagaço)

Os diferentes tipos de biomassa lignocelulosicas são constituídos de três principais partes: celulose (35-50%), hemicelulose (20-35%) e lignina (10-25%), e apresentam características químicas similares as da madeira, mas com diferentes quantidades percentuais dependendo do tipo de biomassa, conforme mostra a Tabela 1. (SANTOS et al., 2012).

Tabela 1 - Composição química de biomassas lignocelulósicas com potencial para produção de etanol de segunda geração.

Biomassa Lignocelulósica	% Celulose	% Hemicelulose	% Lignina
Palha de cana	40-44	30-32	22-25
Bagaço de cana	32-48	19-24	23-32
Madeira dura	43-47	25-35	16-24
Madeira mole	40-44	25-29	25-31
Talo de milho	35	25	35
Espiga de milho	45	35	15
Algodão	95	2	0,3
Palha de trigo	30	50	15
Sisal	73,1	14,2	11
Palha de arroz	43,3	26,4	16,3
Forragem de milho	38-40	28	7-21
Fibra de coco	36-43	0,15-0,25	41-45
Fibra de bananeira	60-65	6-8	5-10
Palha de cevada	31-45	27-38	14-19

Fonte: Santos et al. (2012, p. 1005).

A biomassa possui fibras de celulose envolvidas em uma matriz amorfa de polioses e lignina, conforme mostra a Figura 5. A dificuldade de converter a biomassa lignocelulósica em etanol está ligada às características químicas e morfológicas da biomassa, como a barreira formada pela lignina e hemicelulose que impede a ação de micro-organismos e/ou enzimas e torna sua estrutura rígida e pouco reativa. (SANTOS et al., 2012).

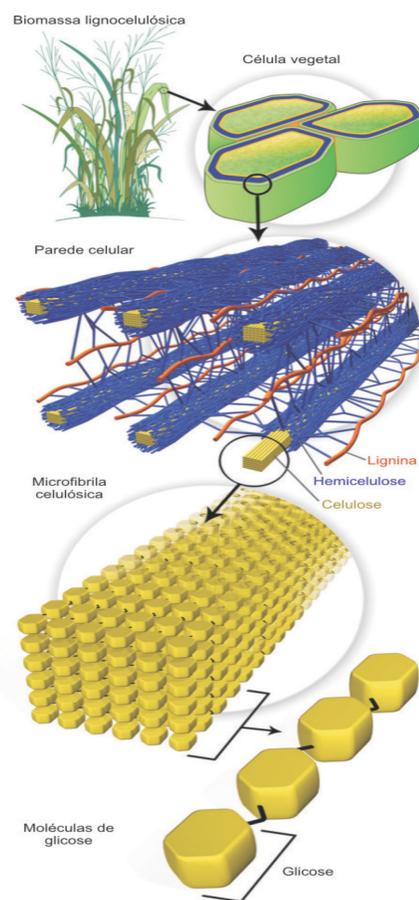


Figura 4 - Estrutura da parede celular composta por celulose, hemicelulose e lignina que confere rigidez.
Fonte: Santos (2012, p.1007).

As fontes mais abundantes de material lignocelulósico encontrados na natureza correspondem a resíduos agroindustriais e pelas madeiras de angiosperma e gimnospermas. Dentre as mesmas a que se destaca é a agroindústria pelo tipo de resíduo gerado depois da obtenção do produto de interesse. O bagaço da cana-de-açúcar é predominante dentre as biomassas citadas com uma geração no ano de

2007 de 147 milhões de toneladas, é notória a quantidade de biomassa somando as outras que restaram nesse mesmo ano apresentados na figura 5, somaram uma massa de 606 milhões de toneladas desse total 105 milhões correspondem à fração celulósica. (CASTRO; PEREIRA JÚNIOR, 2010).

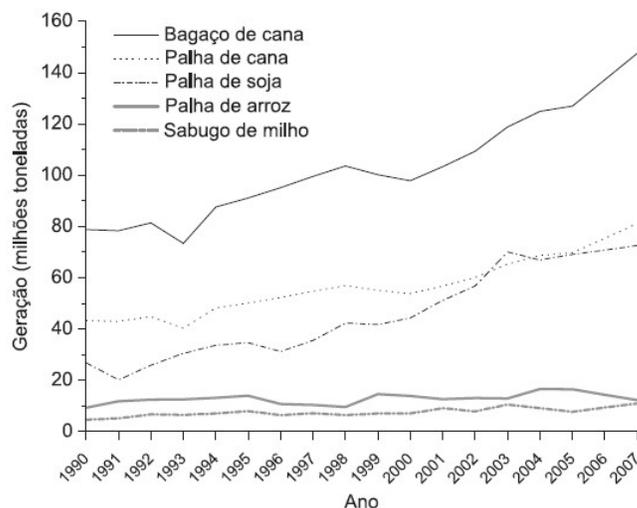


Figura 5 - Série histórica de geração de resíduos lignocelulósicos no Brasil.
Fonte: Castro e Pereira Júnior (2010, p. 182).

Em cada tonelada de cana processada são gerados cerca de 140 kg de palha e 140 Kg de bagaço em base seca. Considerando que a produtividade média de cana-de-açúcar no Brasil é de 85 toneladas por hectare, são gerados cerca de 12 toneladas de palha e 12 toneladas de bagaço. Tendo em vista que toda glicose vai ser convertida em etanol o aproveitamento de todas as partes da cana (colmo, palha e bagaço) é uma alternativa para aumentar a produção de etanol sem aumentar a área cultivada. A palha de cana-de-açúcar é um tipo de biomassa que apresenta grande potencial para produção de etanol. Ela representa 15% do peso dos colmos da cana madura ou 12% quando seca. A palha representa 1/3 da energia potencial da cana-de-açúcar que atualmente não é utilizada. (SANTOS et al., 2012).

A principal utilidade do bagaço de cana é gerar energia elétrica para usina por meio de queima em caldeiras, pois além de ser um material em grande abundância na usina, não apresenta custo adicional com transporte. A queima de 6,5 toneladas de bagaço é capaz de gerar 1 MWh de energia. Essa grande quantidade de resíduo

que é gerada nas usinas também é uma importante fonte lignocelulósica que poderia ser utilizada para a geração de biocombustíveis. (SILVA, 2009).

O sorgo sacarino é outra matéria-prima que pode ser utilizada para produção de etanol cujo armazenamento de açúcares se localiza nos colmos, assim como a cana-de-açúcar, além de fornecer bagaço que também é utilizado para a geração de energia. A diferença, em comparação com a cana, está no fato de ser cultivado a partir de sementes e apresentar um ciclo vegetativo mais bem mais curto, de 120 a 130 dias. (TEIXEIRA; JARDINE; BEISMAN, 1997).

3.4.4 Processo térmico

Para produzir etanol a partir da biomassa é necessário que a matéria-prima seja submetida a um pré-tratamento que desorganiza o complexo lignocelulósico, como mostra a Figura 6. A lignina é um obstáculo nesse processo, pois libera substâncias que inibem a fermentação. (MARQUES, 2009).

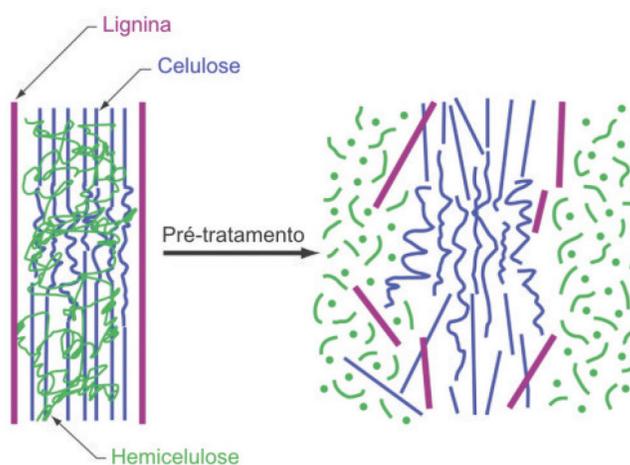


Figura 6 - Complexo lignocelulósico antes e após o pré-tratamento.
Fonte: Santos et al. (2012, p.1008).

De acordo com a Figura 6 na etapa de pré-tratamento que ocorrem mecanismos responsáveis pelas modificações estruturais e químicas na parede celular que resultam numa acessibilidade maior da enzima e também rendimentos melhores. No pré-tratamento catalisado por ácidos a camada de hemicelulose é hidrolisada, enquanto que nos pré-tratamentos catalisados por bases, parte da lignina é retirada e a hemicelulose tem que ser hidrolisada pelo uso de

hemicelulases. Um dos pré-tratamentos mais utilizados é a explosão a vapor em diversos tipos de material celulósico. Esse processo acontece com ou sem a presença de catalisadores químicos (ácido sulfúrico, dióxido de enxofre, hidróxido de sódio e amônia), em altas temperaturas e pressão. (OGEDA; PETRI, 2010).

A explosão a vapor é uma das tecnologias mais estudadas e utilizadas em plantas pilotos para separar a matriz lignocelulósica. Neste processo pode ou não ser utilizados catalisadores. Quando se faz o uso de catalisadores os mais comuns são: ácido sulfúrico, dióxido de enxofre, hidróxido de sódio e amônia. Durante esse processo utiliza altas temperaturas, entre 160° e 290° C, a pressão durante esse processo é liberada rapidamente caracterizando a explosão a vapor. (GUEDES, 2012).

A lignina obtida através do processo de explosão a vapor utilizando álcali fornece uma série de compostos fenólicos que tem um alto valor comercial, como o p-hidroxibenzaldeído e o siringaldeído, assim como a vanila que é produzida pela oxidação dos produtos e da sua hidrólise. (RAMOS, 2003).

Os fenóis que derivam da lignina podem ser convertidos em éter e usados na gasolina como aditivos, a mesma também pode ser utilizada na produção de resinas fenólicas e poliuretanas. Se a reatividade da lignina obtida pelo pré-tratamento for de boa qualidade a mesma pode ser utilizada para ser transformada em um polímero orgânico etoxilado com propriedades adequadas em solução aquosa, abrindo assim uma perspectiva para aplicação desse material como surfactantes aniônicos. A lignina pré- tratada a vapor tem aplicações na construção civil, como aditivos em compensados, podendo ainda ser utilizados nas formulações de agroquímicos. (RAMOS, 2010).

Os inibidores presentes na biomassa lignocelulósica são liberados durante o pré-tratamento. Da degradação das pentoses resulta o furfural e da degradação das hexoses é produzido o 5-hidroximetilfurfural (HMF) que são bastante problemáticos para etapa da fermentação. Quando esses inibidores são degradados o ácido fórmico e o levulínico são formados. (RABELO, 2010).

Apesar de ser extensivamente estudado, existe uma grande carência no método de explosão a vapor. Alguns dos aspectos que dificultam a utilização deste método são, elevado custo, baixa atividade das enzimas na sacarificação da celulose. Ainda existe a inexistência de uma matriz biológica capaz de fermentar ao mesmo tempo as pentoses, hexoses e oligossacarídeos. Apesar de um cenário

desanimador prevalecer, existe atualmente um bom otimismo frente às perspectivas de recursos renováveis que venham gradativamente substituir o petróleo como fonte de insumos químicos para vários setores da indústria. (RAMOS, 2003).

3.4.5 Hidrólise enzimática

Uma vez tratado, o material lignocelulósico é então submetido a hidrólise, utilizando-se da ação das enzimas celulolíticas. Fatores como temperatura, pH e concentração enzimática e o tipo de substrato escolhido devem ser testados e otimizados experimentalmente. Existem vários sistemas utilizados para realização dos processos enzimáticos, sendo os mais comuns os processos contínuos e descontínuos. (RABELO, 2010).

O processo de hidrólise enzimática da biomassa celulósica é limitada por fatores como o grau de polimerização e a cristalinidade da celulose, a umidade do lignocelulósico e a área superficial acessível, sendo que as duas principais causas de resistência do material celulósico a hidrólise enzimática são a baixa acessibilidade as fibras celulósicas (micro)-cristalinas, que restringem atividade das celulasas e a presença de hemicelulose e lignina na superfície da celulose impedindo a ação da celulasas ao substrato, portanto um processamento previo é necessário para romper a barreira física para que as enzimas possam ter acesso a estrutura da biomassa com a finalidade de aumentar o rendimento de conversão da celulose em glicose. (SILVA, 2009).

Na hidrólise enzimática um dos problemas que pode ocorrer é inibição pelo produto final. Geralmente, as enzimas celulolíticas pertencem as O-Glicosil hidrolases que hidrolisam as ligações glicosídicas entre dois ou mais carboidratos, já as celulasas são classificadas em duas classes distintas as celobiohidrolase também conhecidas como *exo-1,4-β-D-glicanases*, baseado em suas especificidade em relação ao substrato. O conceito inicial do processo de quebra da celulose foi proposto por REESE, é conhecido como conceito C_1-C_x . (RABELO, 2010).

Os autores relataram que o componente C_1 ativava as cadeias de celulose e as enzimas C_x realizam a quebra da celulose como mostra a figura 7 e 8: (RABELO, 2010).

A hidrólise pode ser realizada com ácido sulfúrico e clorídrico. O ácido sulfúrico destrói parte das cadeias fermentescíveis formadas, já o ácido clorídrico, apesar de ser mais eficiente apresenta maior corrosividade, tornando necessária a utilização de metais de custos elevados. (MARQUES, 2009).

O ácido sulfúrico utilizado na hidrólise ácida da celulose tem uma eficiência de até 90% na conversão de açúcares fermentescíveis, o grande problema gerado é a formação de compostos inibidores, ou seja, a formação de hidroximetilfurfural e compostos fenólicos que deixam o pH do meio baixo, e os micro-organismo utilizados na fermentação utilizam parte da energia para corrigir o pH interno, onde posteriormente essa energia poderia ser utilizada na conversão de açúcares em álcool gerando assim uma maior eficiência. (FUGITA, 2010).

A hidrólise ácida tem início com a protonação do oxigênio glicosídico (Figura 9 a) com posterior quebra da ligação C₁-O. O carbocátion criado nessa etapa b tem a sua estabilidade graças a deslocalização do par de elétrons que existe sobre o anel glicosídico adjacente a C₁. O ataque nucleofílico da água sobre C₁ (Figura 9 c), com recuperação do ácido (Figura 9 d e 9 e) finaliza a etapa de despolimerização (se a mesma ocorrer dentro da cadeia de celulose gerando terminais novos). (OGEDA; PETRI, 2010).

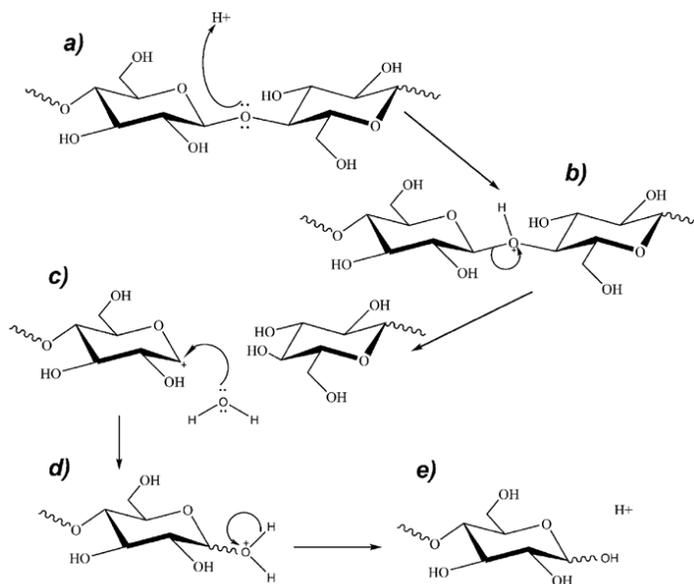


Figura 9 - Mecanismo de hidrólise da celulose catalisada por ácido.
Fonte: Ogeda, Petri (2010, p.1555).

A hidrólise ácido forte é realizada em temperaturas baixas, aproximadamente 30° graus ,há rendimentos altos tanto de hexoses quanto de pentoses cerca de 85 a 90%. A utilização de um grande volume de ácido necessita de uma eficiente recuperação do mesmo, essa é a maior desvantagem desse método, já que na recuperação do ácido a demanda de energia utilizada é alta tornando o processo caro. Além disso, na construção das tubulações utiliza-se ligas caras que são resistentes ao ataque ácido aumentando o custo de produção utilizando esse método. (OGEDA; PETRI, 2010).

3.5 FERMENTAÇÃO

Com a quebra da celulose obtendo-se as glicoses e na fermentação utiliza-se a *Sacharomyces cerevisiae* que já passou por um processo de seleção natural apresentando excelentes resultados. (RABELO, 2010).

Na conversão de glicose, frutose e outros carboidratos em etanol a levedura é um dos micro-organismos mais utilizados nas usinas e apresenta uma boa tolerância ao álcool formado, desde que os inibidores sejam controlados a fermentação ocorre sem problemas. (RABELO, 2010).

O processo HFS (Hidrólise e fermentação separadas) que tem obtido excelentes resultados e maior flexibilidade nas condições e controles operacionais. Esse processo é realizado em duas etapas, onde ocorre separadamente, a sacarificação (ácida ou enzimática) e a fermentação. (RABELO, 2010).

As vantagens desse processo é que em ambos são realizados em condições ótimas, ou seja, a hidrólise ocorre em temperatura ideal para a enzima já a fermentação ocorre em temperatura ótima para o micro-organismo. A desvantagem é a inibição das enzimas pela ação do produto final levando a baixos rendimentos na produção do etanol. (RABELO, 2010).

O processo em um único estágio (sacarificação e fermentação simultânea) ocorre em uma mesma dorna e a inibição causada pelo produto final as enzimas é menor (diferente do processo anterior), já que a presença das leveduras e das enzimas reduz a quantidade de açúcares no fermentador. Nesse processo utiliza-se uma quantidade menor de enzimas e se obtém melhores rendimentos de produção de etanol, a desvantagem é que a hidrólise e a fermentação ocorrem em pH e temperaturas diferentes, por esse motivo se faz necessário condições compatíveis

com as duas etapas. A temperatura ótima para hidrólise enzimática é próxima de 50° C e as leveduras produtoras de etanol operam em torno dos 28°-34°C. (RABELO, 2010).

Os processos em uma única etapa podem ser divididos em dois grupos: no primeiro o próprio micro-organismo produz enzimas e realiza a fermentação e esse método é conhecido como conversão direta. No segundo a sacarificação e fermentação se dá pelo emprego de celulases proveniente de um micro-organismo celulolítico (fungo do gênero *Trichoderma*) junto com as leveduras. (RABELO, 2010).

Processos CDM (Conversão Direta pelo Micro-organismo) utilizam monoculturas, onde a fermentação e a hidrólise ocorreram com a utilização de somente um micro-organismo, utilizando bactérias do gênero *Clostridium*. Os rendimentos de conversão são baixos devido a produção de subprodutos tóxicos tornando o crescimento do micro-organismo limitado no hidrolisado. (RABELO, 2010).

3.6 ETANOL PRODUZIDO A PARTIR DA CELULOSE

No processo de conversão dos materiais lignocelulósicos em etanol, as três etapas principais são: na primeira ocorre o pré-tratamento e sacarificação enzimática da biomassa vegetal para disponibilizar os açúcares fermentáveis, na segunda etapa ocorre a fermentação dos açúcares por micro-organismos e, a terceira etapa é a recuperação do etanol (destilação), conforme mostra a Figura 10. (SILVA, 2009).

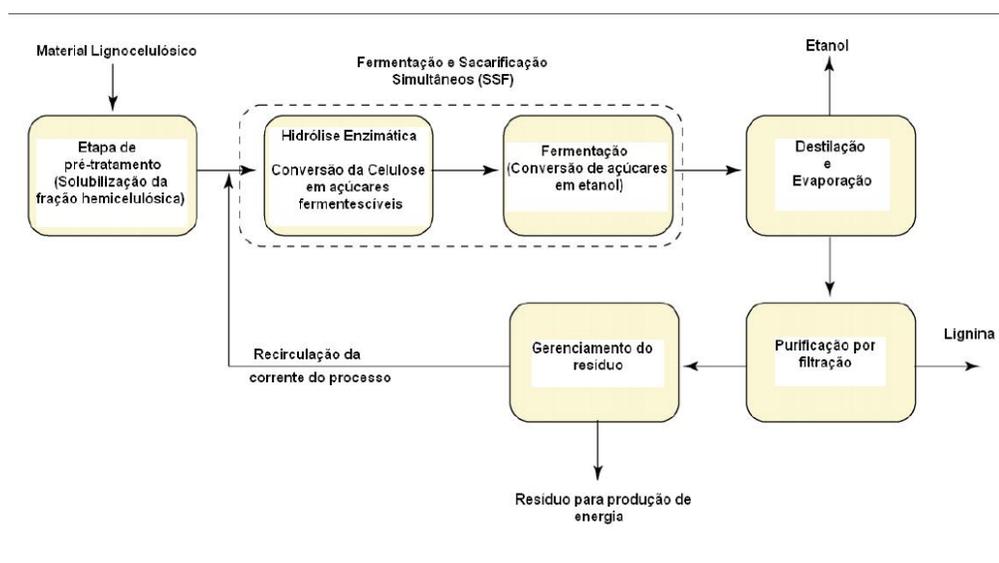


Figura 10 - Fluxograma do processo de obtenção do etanol a partir de materiais lignocelulósicos. Fonte: Silva (2009, p. 35).

No processo de fermentação a glicose é convertida em etanol através da levedura *Sacharomyces cerevisiae*. Na fermentação e sacarificação simultâneas (SSF) a hidrólise enzimática ocorre em um único reator isso evita a inibição da celulase pela glicose resultante da hidrólise. (RABELO, 2010).

No processo de destilação ocorre a separação do etanol utilizando os diferentes pontos de ebulição dos componentes da mistura. Essa fase é realizada em três etapas: a destilação propriamente dita, a retificação e a desidratação, sendo que em todas, o aquecimento é realizado a partir do vapor de forma direta ou indireta. (CARVALHO, 2009).

O etanol de celulose se torna mais competitivo do que o etanol de cana, pois através dele é possível ampliar sua produção sem precisar aumentar a área plantada de cana-de-açúcar. Estudos mostram que uma destilaria que produz 1 milhão de litros de etanol por dia do caldo de cana, poderia com a tecnologia de hidrólise, gerar um adicional de 150 mil litros de etanol do bagaço. A previsão é de que em 2025 poderia alcançar um acréscimo de 400mil litros com o aperfeiçoamento da técnica do bagaço recuperado. (MARQUES, 2009).

O obstáculo nesse processo é o custo das enzimas, e a elevada quantidade delas necessária para o desdobramento da celulose em glicose. (MARQUES, 2009).

4 CONCLUSÃO

Considerando que os biocombustíveis são derivados de biomassa renovável e que podem ser obtidos de diversas espécies vegetais sendo essa alternativa vista como uma possibilidade promissora, pois além de apresentar uma menor poluição em comparação com combustíveis fósseis existe uma grande variedade de matérias-primas que podem ser utilizadas.

Com a utilização dos resíduos lignocelulósicos, como resíduos agrícolas e resíduos florestais, para obtenção de etanol seria possível aumentar a produção de etanol sem aumentar a área de cultivo de cana-de-açúcar o que hoje é uma das preocupações, pois o aumento do cultivo da cana poderia prejudicar o plantio de outras culturas.

O ciclo do período da produção de etanol durante a safra da cana-de-açúcar é de nove meses, após esse tempo o preço do etanol fica mais caro, pois nesse intervalo de tempo não há produção de álcool, com o aproveitamento dos materiais ricos em celulose e utilizando tecnologia que permitam a quebra da celulose para moléculas de glicose através de hidrólise (ácida ou alcalina), e utilizando micro-organismo para a conversão desses açúcares em álcool pode-se reduzir o tempo da entre safra utilizando a biomassa da cana, sorgo e outras matérias residuais de agroindústria para a produção de etanol.

REFERÊNCIAS

ALLEGRUSSI, A. G. et al. A inovação como fator de vantagem competitiva do etanol de cana no mercado brasileiro de combustíveis. **Revista Jovens Pesquisadores**, São Paulo, SP, v. 5, n. 9, p. 24-39, jul./dez. 2008. Disponível em: <<http://www.mackenzie.br/dhtm/seer/index.php/jovenspesquisadores/article/view/825/349>>. Acesso em: 27 set. 2013.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução a química de Alimentos**. 2. ed. São Paulo, SP: Varela, 1995.

BUCKERIDGE, M. S.; SANTOS, W. D.; SOUZA, A. P. As rotas para o etanol celulósico no Brasil. **APTA**, 2008. Disponível em: <<http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:-2taz3Y6AskJ:www.apta.sp.gov.br/cana/coletanea/Buckeridge%255B1%255D.doc+&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br&client=firefox-beta>>. Acesso em: 27 set. 2013.

CAETANO, M.; BATISTA, F. Conab eleva estimativa para produção de etanol de 2013/14. **UDOP**, 2013. Disponível em: <<http://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=1104329#nc>>. Acesso em: 27 set. 2013.

CARVALHO, R. S. **Aproveitamento da celulose na fermentação para produção de etanol por hidrólise comparado ao processo convencional**. 2009. 48f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade Sagrado Coração, Bauru, SP, 2009.

CASTRO, A. M.; PEREIRA JUNIOR, N. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Química Nova**, São Paulo, SP, v. 33, n.1, p. 181-188. jul. 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v33n1/31.pdf>>. Acesso em: 05 nov. 2013.

COLLARES, R. M. **Otimização do processo de hidrólise da mandioca “in natura”, com o uso de enzimas amilolíticas e pectinolíticas**. 2011. 120 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2011. Disponível em: <http://cascavel.cpd.ufsm.br/tede/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=3975>. Acesso em: 20 nov. 2013.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Química Nova**, São Paulo, SP, v. 1, n. 2, p. 12-22, mar. 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n3/a07v32n3.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2013.

FUGITA, T. P. L.; **Desempenho de leveduras que metabolizam xilose para produção de etanol em hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana**. 2010. 70 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia) – Universidade Paulista Julio Mesquita Filho, Jaboticabal, SP, 2010. Disponível em:

<<http://www.fcav.unesp.br/download/pgtrabs/micro/m/83722.pdf>>. Acesso em: 05 nov. 2013.

GUEDES, F. F. **Inovação na produção de etanol de segunda geração pela sacarificação de resíduos de algodão provenientes da indústria têxtil**. 2012. 70f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, SC, 2012. Disponível em: <http://www.bc.furb.br/docs/DS/2012/351255_1_1.PDF>. Acesso em: 05 nov. 2013.

MICHEL JUNIOR, R. J. S. M. **Obtenção do álcool etílico hidratado, com graduação alcoólica para uso automotivo**: validação de um processo em batelada. 2010. 146f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2010. Disponível em: <http://cascavel.cpd.ufsm.br/tede/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=3268>. Acesso em: 13 nov. 2013.

LEITE, R. C.; CORTEZ, L. A. B. O etanol combustível no Brasil. **EMBRAPA**, 2010. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/etanol3_000g7gq2cz702wx5ok0wtedt3xdrmfk.pdf>. Acesso em: 13 nov. 2013.

MAFRA, A. et al. **Produção de álcool combustível**. 2009. 14 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2009. Disponível em: <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:eQYhPR9DCcYJ:www.eng.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_grad/trabalhos_grad_2009_1/etanol/etanol.DOC+&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br&client=firefox-beta>. Acesso em: 05 nov. 2013.

MARQUES, F. O alvo é o bagaço. **Pesquisa FAPESP**, São Paulo, SP, v. 163. p. 16-20, set. 2009. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/2009/09/01/o-alvo-e-o-bagaco/>>. Acesso em: 10 nov. 2013.

MENEGUETTI, C. C.; MEZARROBA, S.; GROFF, A. M. Processos de produção do álcool etílico de cana-de-açúcar e os possíveis reaproveitamentos dos resíduos resultantes do sistema. In: ENCONTRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO AGROINDUSTRIAL, 4., 2010, Campo Mourão, PR. **Anais...** Campo Mourão, PR: FECILCAM, 2010. Disponível em: <http://www.fecilcam.br/anais_ivepa/arquivos/9/9-07.pdf>. Acesso em: 13 nov. 2013.

NUNES, M. F. **Atividade das enzimas celulase e xilanase durante a decomposição anaeróbia de macrófitas aquáticas**. 2010. 109f. Dissertação (Mestrado em Ecologia) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2010. Disponível em: <http://www.bdtd.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=3681>. Acesso em: 17 nov. 2013.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**. São Paulo, SP, v. 33, n. 7, p. 1548-1558, mar. 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v33n7/a23v33n7.pdf>>. Acesso em: 17 nov. 2013.

PIMENTA, G. G.; OLIVEIRA, L. R. R. Produção de etanol. **Ebah**, 2010. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAABRQsAJ/producao-etanol>>. Acesso em: 15 nov. 2013.

RABELO, S. C. **Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração**. 2010. 447 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química da Universidade de Campinas, Campinas, SP, 2010. Disponível em: <<http://pct.capes.gov.br/teses/2010/33003017034P8/TES.PDF>>. Acesso em: 27 set. 2013.

RAMOS, L. P. Aproveitamento Integral de resíduos agrícolas e agroindustriais. **CCA na íntegra**, [2010?]. Disponível em: <http://blog.cca.ufscar.br/lamam/files/2010/07/artigo_pretratamento.pdf>. Acesso em: 20 out. 2013

RIBEIRO, P. R. **A usina de açúcar e sua automação**. 2. ed. Araçatuba, SP: Smar, 2003. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/7274557/A-Usina-de-Acucar-e-Sua-Automacao-Paulo-Roberto-Ribeiro-SMAR>>. Acesso em: 27 set. 2013.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, São Paulo, SP, v. 35, n. 5, p.104-110, nov. 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n5/a25v35n5.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2013.

SILVA, O. G. **Produção de etanol com a utilização do bagaço de cana-de-açúcar**. 2010. 46f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia de Biotecnologia) - Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, Araçatuba, SP, 2010. Disponível em: <<http://www.fatecaracatuba.edu.br/suporte/upload/Biblioteca/BIO%2017701020012.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2013.

SILVA, V. F. N. **Estudos de pré- tratamento e sacarificação enzimática de resíduos agroindustriais como etapas no processo de obtenção de etanol celulósico**. 113f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, SP, 2009. Disponível em: <http://bd.eel.usp.br/tde_arquivos/2/TDE-2003-03-07T182126Z-129/Publico/BID09005.pdf>. Acesso em: 15 out. 2013.

TEIXEIRA, C. G.; JARDINE, J. G.; BEISMAN, D. A. Utilização do sorgo sacarino como matéria-prima complementar a cana-de-açúcar para obtenção de etanol em microdestilaria. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, SP, v.17, n. 3. p. set./dez. 1997. Disponível em:<http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0101-20611997000300011&script=sci_arttext>. Acesso em: 15 out. 2013.