

MP para produção de

etanol

1

ESALQ / USP

PROF. SANDRA

Safra 2013/2014



653 milhões
toneladas
processadas

Source: UNICA, 2014



Açúcar

37,7 milhões toneladas



Etanol

27,5 bilhões litros



Leveduras
22 mil t



120 mil toneladas



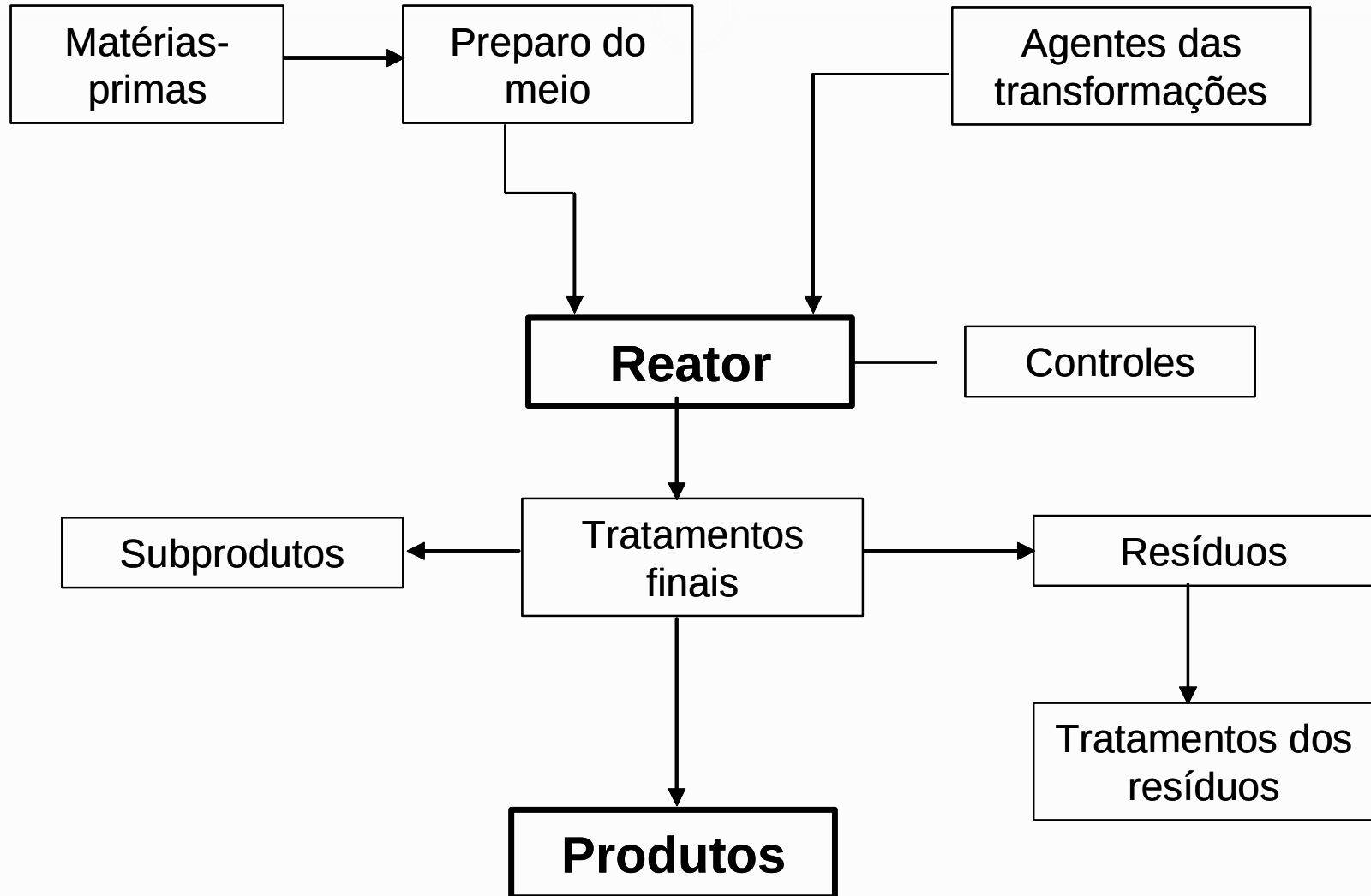
**Bioeletriticidade - cogeração a
partir do bagaço**

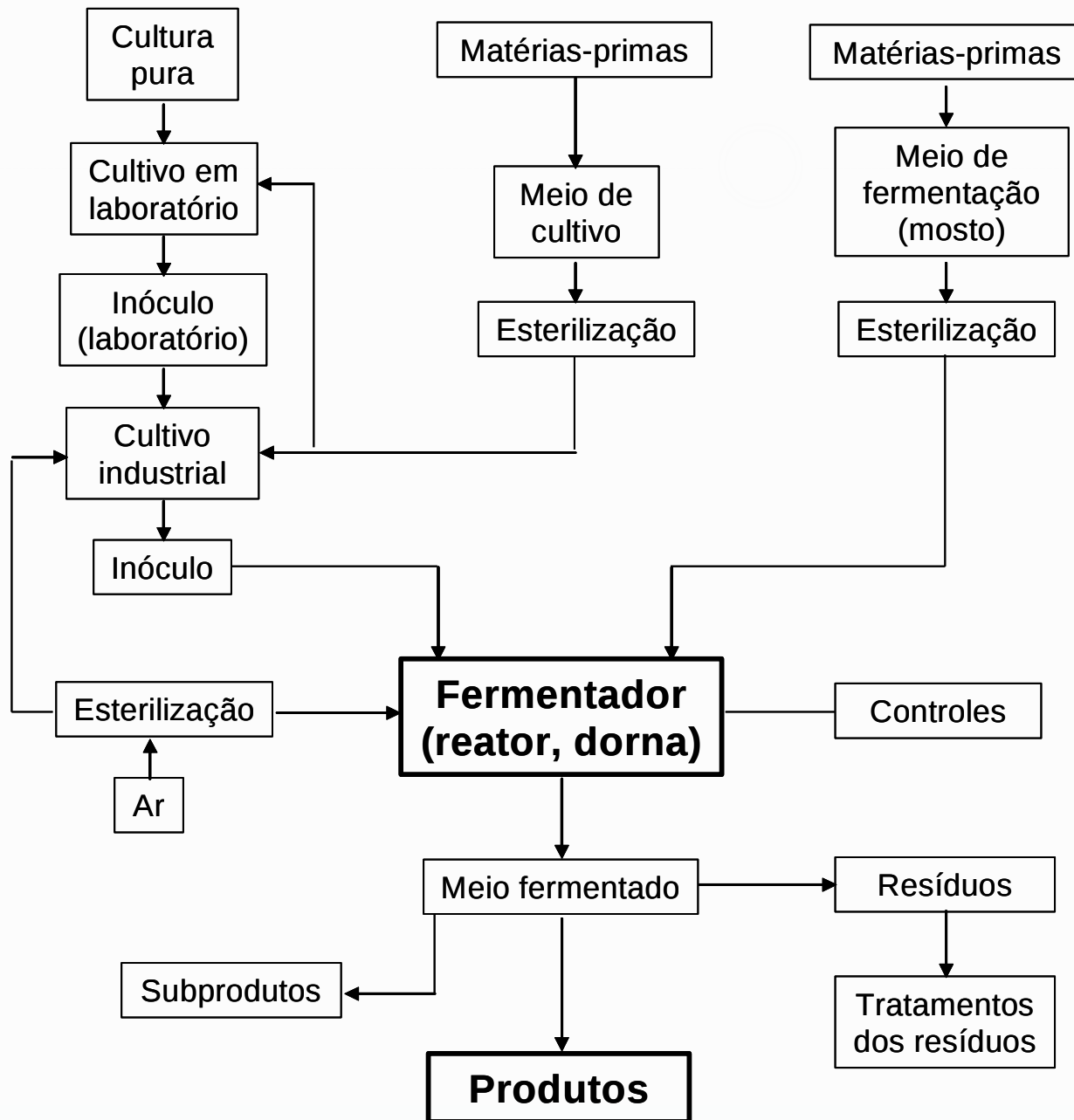
Etanol (Bioetanol)

3

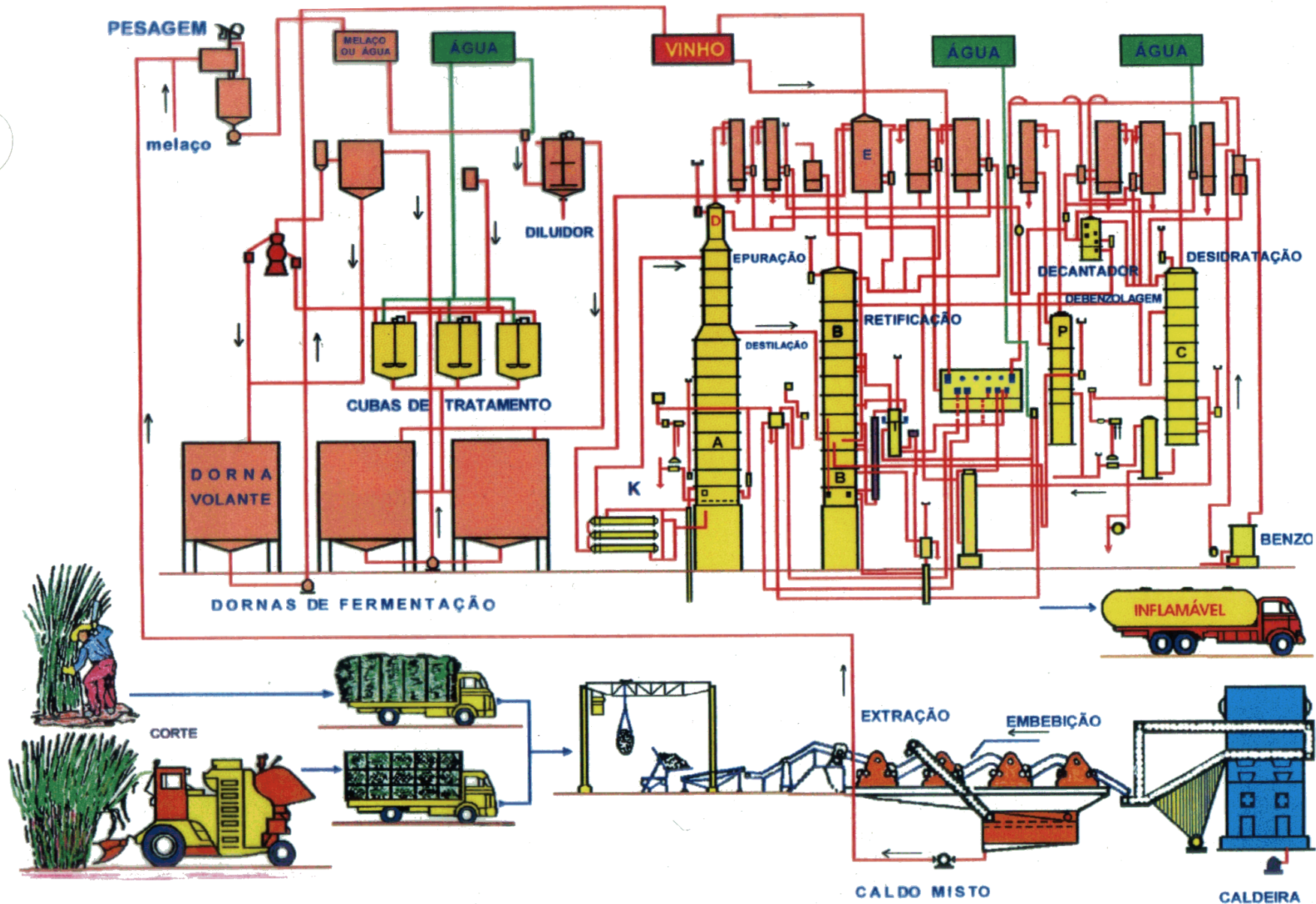
- Álcool etílico
- Fórmula molecular C_2H_6O
- Utilizado como combustível:
 - Em mistura de gasolina e etanol anidro
 - Como etanol puro (hidratado)
- Produção por via fermentativa

Representação esquemática de um processo biotecnológico industrial genérico





Principais etapas de um processo fermentativo industrial genérico



FLUXOGRAMA DA FABRICAÇÃO DO ALCOOL

Processo fermentativo



☐ Tratamentos iniciais – upstream processes

- ☐ MP e meios de cultura
- ☐ agente da fermentação

☐ Fermentação

- ☐ Reator / fermentador
- ☐ Controles

☐ Tratamentos finais – downstream processes

- ☐ Métodos de separação
- ☐ Tratamentos de resíduos

TRATAMENTOS INICIAIS

8

MATÉRIA PRIMA

Matéria-prima (requisitos)

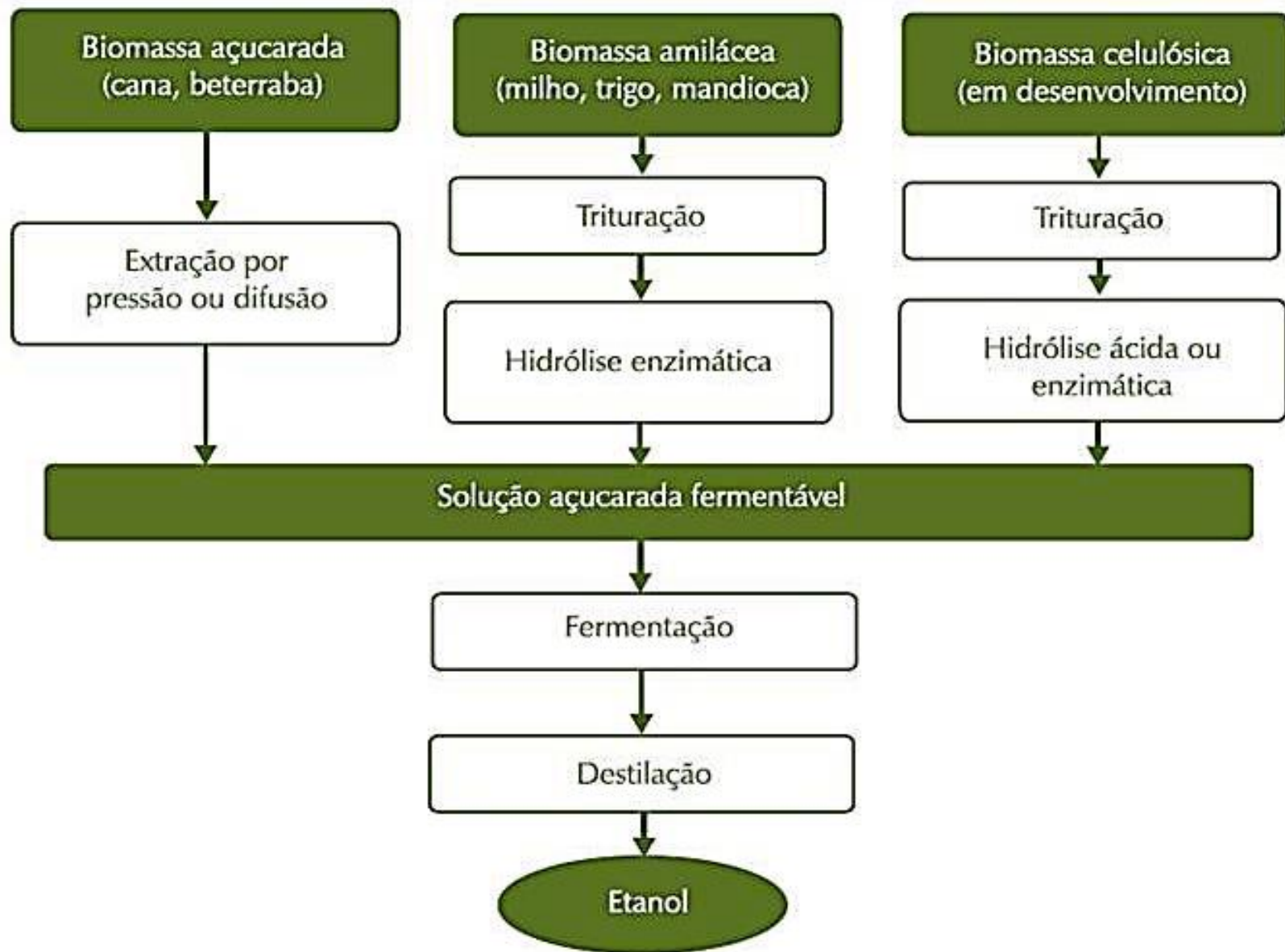
9

- (1) teor de açúcar fermentescível
- (2) preço de produção de açúcar fermentescível
- (3) preço da sua transformação
- (4) quantidade existente (grande)
- (5) facilidade de aquisição e transporte
- (6) balanço energético

A. Matéria prima

10

- Amiláceas
- Sacarinas
- Celulósica



A.1 Matérias-primas amiláceas

12

- Mandioca
- Milho
- Trigo
- Cevada
- Malte



Mandioca (*Manihot esculenta*)

Componentes	Película parda %	Entre casca %	Cilindro central %	Raiz total %
Água	60 – 70 %	70 – 80	60 – 70	60 – 70
Fécula	——	15 – 20	25 – 35	18 – 35
Açúcares	——	0,1 – 0,5	——	——
Celulose	13 – 18	1,0 – 2,0	0,2 – 0,5	0,3 – 1,5
Proteínas	1,3 – 1,8	1,5 – 2,0	0,4 – 0,7	0,5 – 1,5
Mat. Graxas	1,5 – 2,0	0,2 – 0,4	0,1 – 0,2	0,1 – 0,3
Cinzas	2,0 – 3,0	0,7 – 1,0	0,5 – 0,8	0,5 – 1,2
Não dosadas	1,0 – 2,0	2,3 – 2,8	0,1 – 0,2	0,5 – 1,0

Fécula de mandioca

TACO - Tabela Brasileira de Composição de Alimentos

<http://www.tabelanutricional.com.br/fecula-de-mandioca>

Tabela de valor Nutricional

Porção de g

		% VD*
<u>Valor energético</u>	330.9kcal = 1390kj	17%
<u>Carboidratos</u>	81,2g	27%
<u>Proteínas</u>	0,5g	1%
<u>Fibra alimentar</u>	0,7g	3%
<u>Cálcio</u>	11,9mg	1%
<u>Fósforo</u>	60,4mg	9%
<u>Magnésio</u>	3,0mg	1%
<u>Lipídios</u>	0,3g	-
<u>Ferro</u>	0,1mg	1%
<u>Potássio</u>	48,1mg	-
<u>Tiamina B1</u>	0,0mg	0%
<u>Sódio</u>	2,5mg	0%

* % Valores diários com base em uma dieta de 2.000 Kcal ou 8.400kj. Seus valores diários podem ser maiores ou menores dependendo de suas necessidades.

Milho (*Zea mays*)



Elemento	Porcentagem
Água	10,5 (9,2 – 15,4)
Sólidos Totais	89,5 (78 – 96)
Carboidratos totais	70,5 (60 – 78)
Amido	66,5 (56 – 78)
Fibras totais	2,5 (2 – 4)
Matéria Nitrogenadas (zeína)	11,0 (6 – 12)
Matéria graxa	4,0 (3,0 – 6,0)
Celulose	3,0 (1,0 – 8,5)
Cinzas, %	1,5 (1,0 – 2,5)
P ₂ O ₅	0,3
K ₂ O	0,3
MgO	0,11
CaO	0,02
Vitaminas A, B1, B2 e E	Variável

Fonte: Watson (1987), Johnson (1991), Hoseney (1986) e Embrapa Milho e Sorgo (2000).

Figura 13 – Diagrama de fluxo do processo via úmida para a produção de bioetanol de milho

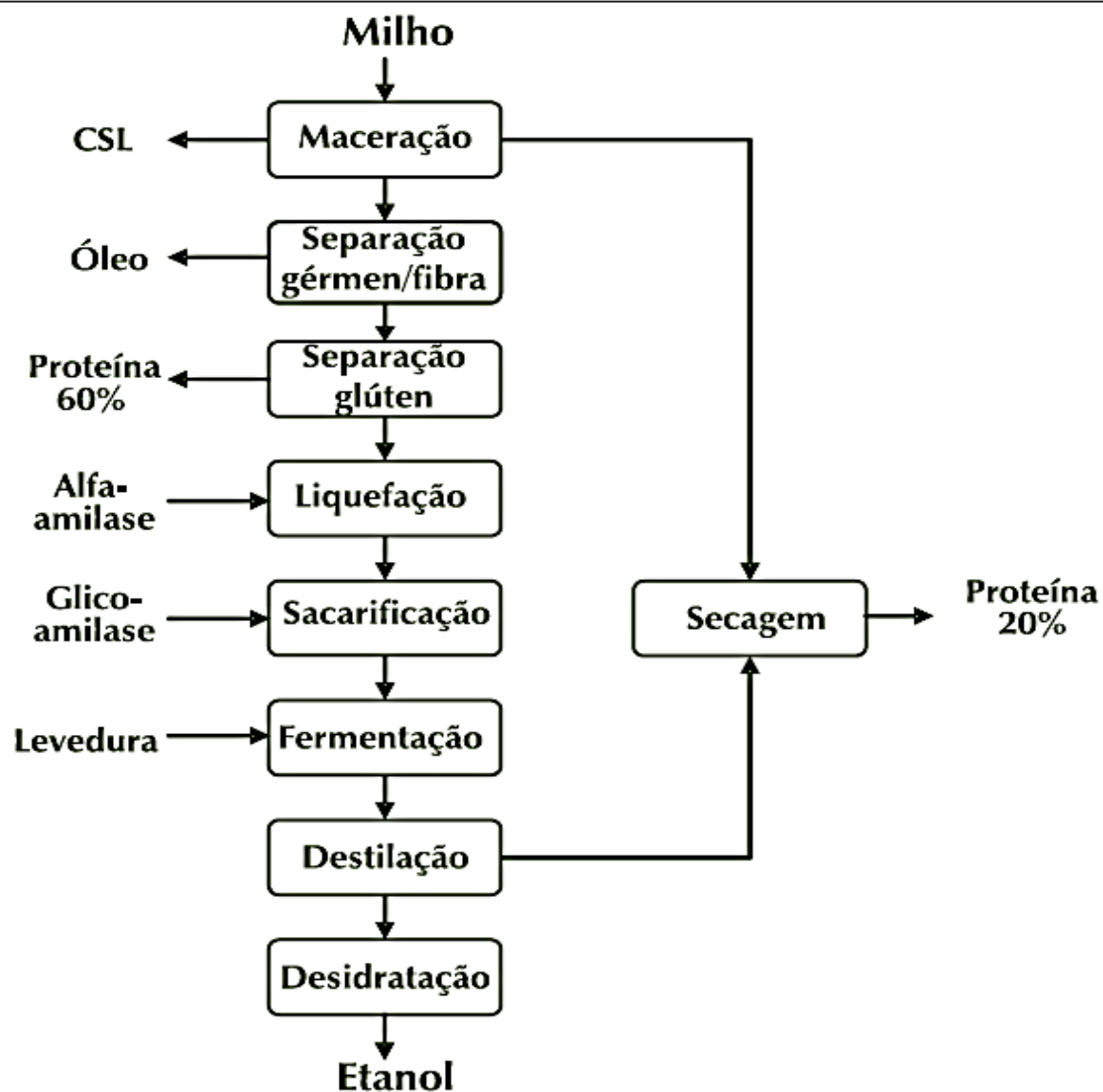
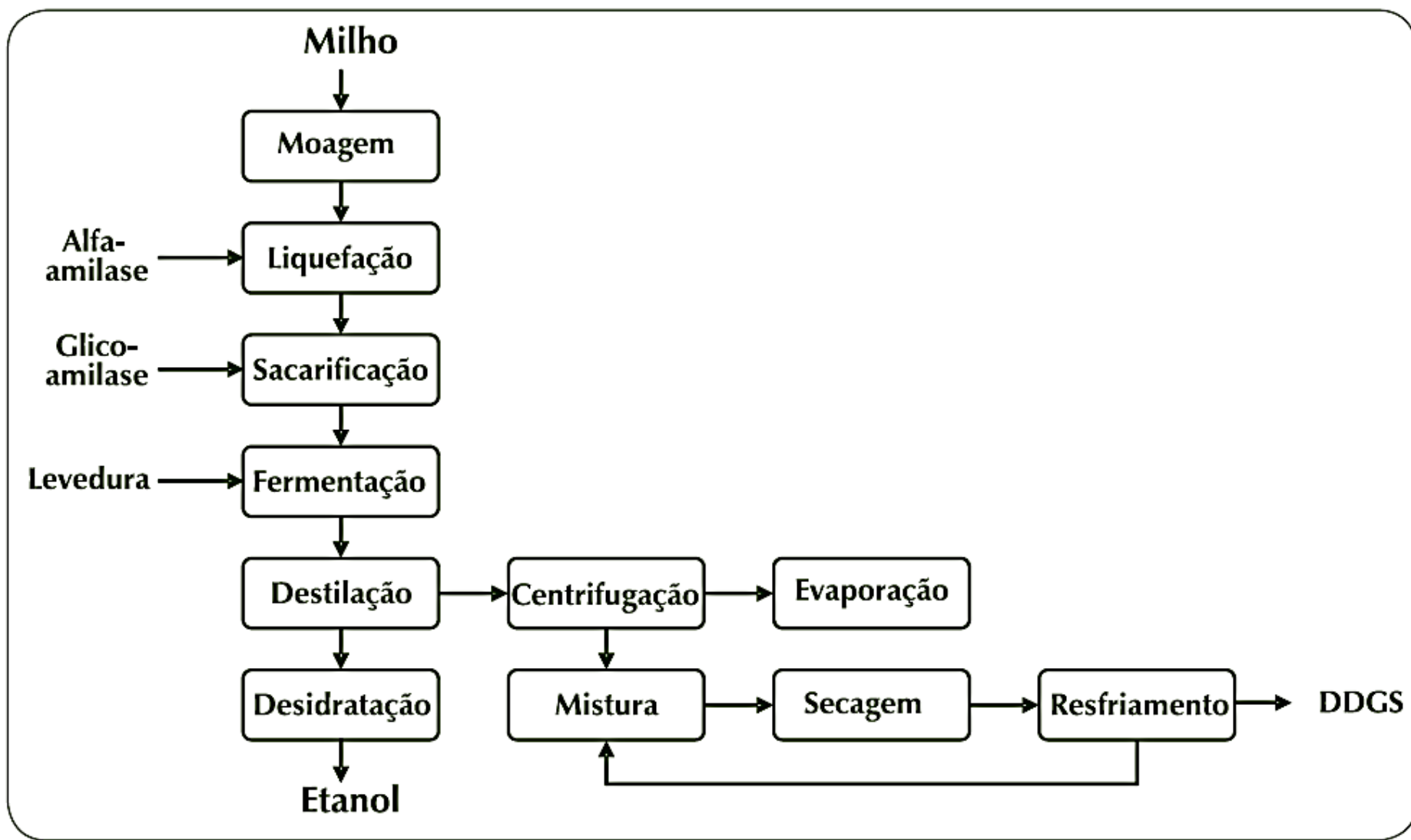


Figura 14 – Diagrama de fluxo do processo via seca para a produção de bioetanol de milho



Fonte: Wyman (1996).



Trigo (*Triticum aestivum*)



Ocupa o primeiro lugar em volume de produção mundial. No Brasil, a produção anual oscila entre 5 e 6 milhões de toneladas.

Proteína bruta	7 – 18%
Amido	60 – 68%
Umidade	8 – 18%
Extrato etéreo	1,5 – 2%
Minerais	1,5 – 2 %
Celulose	2 – 2,5%

Lima, 2010 Matérias- primas dos alimentos



Cevada (*Hordeum vulgare*)

- 4º cereal mais colhido no mundo
- Sacarificação → malte

Composição da semente de cevada e do cereal moído

Sementes	Cevada
Farinha	70,05
Cascas	18,75
Umidade	11,2
	100,0
Farinha	
Amido	67,18
Matéria fibrosa (glúten, amido e lignina)	7,29
Gomas	4,62
Glúten	3,52
Albumina	1,15
Fosfato de cálcio com albumina	0,24
Umidade	9,37
Perdas	1,49
	100,00

A.2 Matérias-primas sacarinas

20

- Beterraba açucareira



1 Composição centesimal de raiz de beterraba açucareira

Componente	Mínimo	Máximo	Média
Umidade	78	82	80,5
Matéria seca	17	21	19,5
Cinza	0,9	1,25	1,13
Fibra e celulose	1,52	2,2	1,90
Matéria graxa	0,28	0,47	0,30
Açúcares	12,5	16,7	14,5
Material nitrogenado	1,11	2,6	1,32
Nitrogênio	0,178	0,41	0,26

Fonte: HORSIN-DÉON, 1900.

A.2 Matérias-primas sacarinas

21

- **Sorgo sacarino**

- rapidez do ciclo de produção
- facilidades de total mecanização da cultura
- teor relativamente alto de açúcares diretamente fermentáveis contidos no colmo
- versatilidade em termos de fatores climáticos

Sorgo sacarino pode ocupar o espaço de entre safra da cana de açúcar

proporcionando um período anual completo para produção de matéria prima para o etanol [3 - 6]



Governança Sorgo-Energia na Embrapa

(GT7-Sorgo Energia: melhoramento, SP, Sementes, Negócios, Processos, Inovação Tecnológica, Gestão)

. GT1-Sorgo Sacarino (bioetanol 1G e biomassa)

. GT2-Sorgo Biomassa Lignocelulósica (bioetanol 2G e cogeração)

Sorgo (*Sorghum bicolor* L. Moench): tipos (granífero, forrageiro, sacarino, biomassa lignocelulósica, vassoura)

granífero



granífero

(1,3-1,5 milhão ha),
porte baixo e
grãos na panícula
(no ápice da planta)

forrageiro



forrageiro

(350-500 mil ha),
porte alto e grãos
(valor proteico,
palatabilidade e
digestibilidade)

sacarino



sacarino

setor sucroalcooleiro e
energético:
safra 2011/12: 20mil ha
safra 2012/13: 100mil ha
Obs.: Variedades BRS
produtivas (3-4mil litros etanol/ha)
Lançamento Embrapa 2012:
1-3 novas variedades.
Amplia parcerias com empresas
(sementeiras e usinas etanol).

alta biomassa LC



alta biomassa - LC

**potencial experimental
e piloto para cogeração**
Obs.: A Embrapa tem hoje
dezenas de híbridos, em
avaliação pré-lançamento
comercial

vassoura



vassoura

(50-100 ha,
em 3-5 nichos
no Brasil,
especialmente
Paraná)

Tabela 1: Principais características na composição do caldo cru de sorgo sacarino e de melaço de cana.

Características	Variedade de sorgo sacarino (caldo)						NSSH 104	Melaço de cana
	KKU40	Keller	SSV 84	Bj248	Wray	Madhura		
pH	4,9	-	-	-	-	-	-	4,9
Sólidos sol. Tot. (°Bx)	18	-	-	-	-	-	-	85
Açúcar total (g L ⁻¹)	173,02	210,50	210,00	204,40	197,40	186,20	191,00	696,04
Glicose (g L ⁻¹)	20,85	-	-	-	-	-	-	95,42
Frutose (g L ⁻¹)	16,80	-	-	-	-	-	-	169,79
Sacarose (g L ⁻¹)	124,05	196,90	185,70	194,10	184,20	161,40	170,90	387,53
Fonte:	5	4	4	4	4	4	4	5

Cultivado no Rio Grande do Sul durante o verão, ocupa uma área que vem se situando ao redor de 35.000 ha com uma produção de cerca de 70.000 t.

CUNHA; SEVERO FILHO. 2010
TECNO-LÓGICA 14(2): 69-75
<https://online.unisc.br/seer/index.php/tecnologica/article/viewFile/1523/1156>

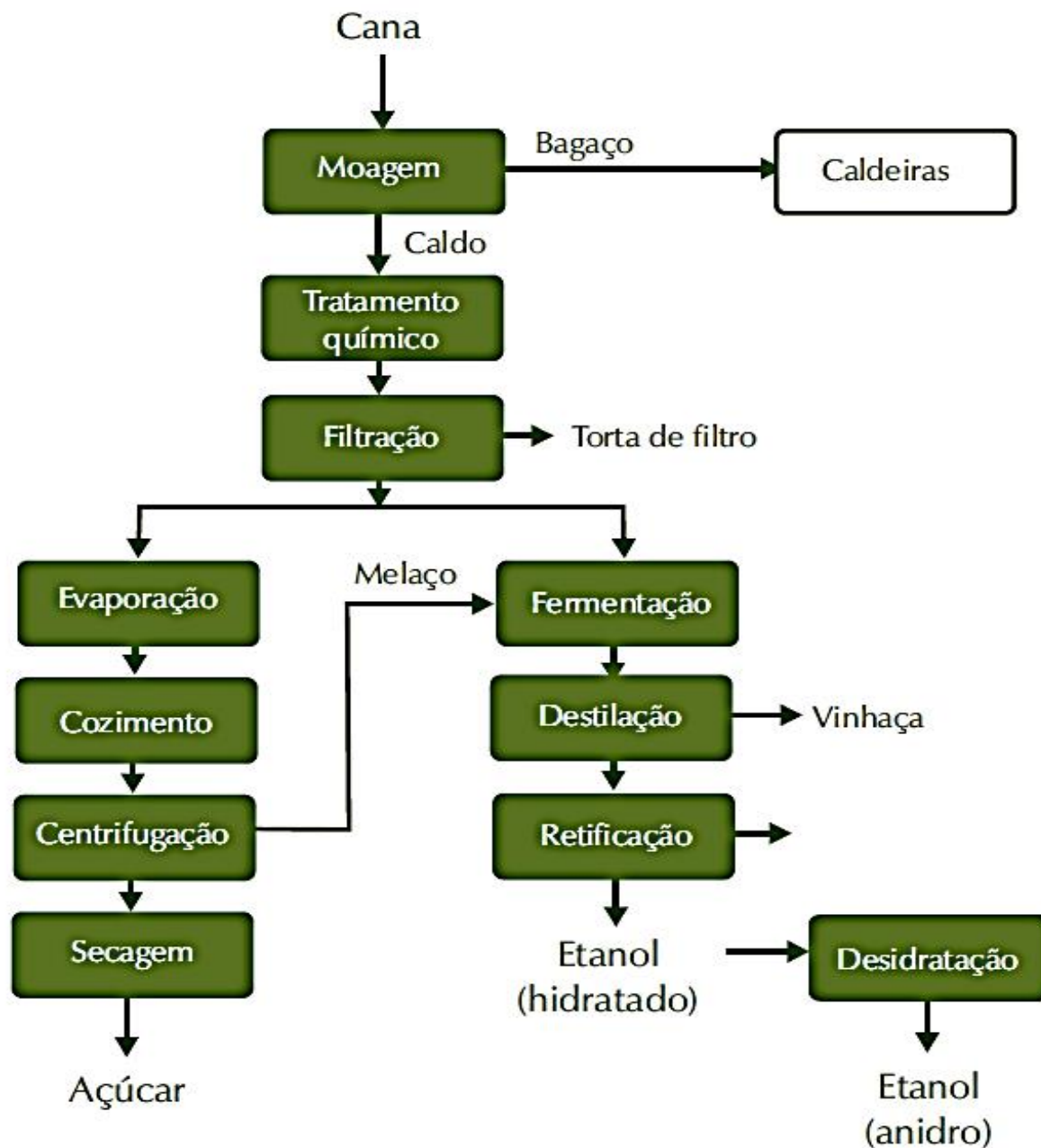
Matérias-primas sacarinas

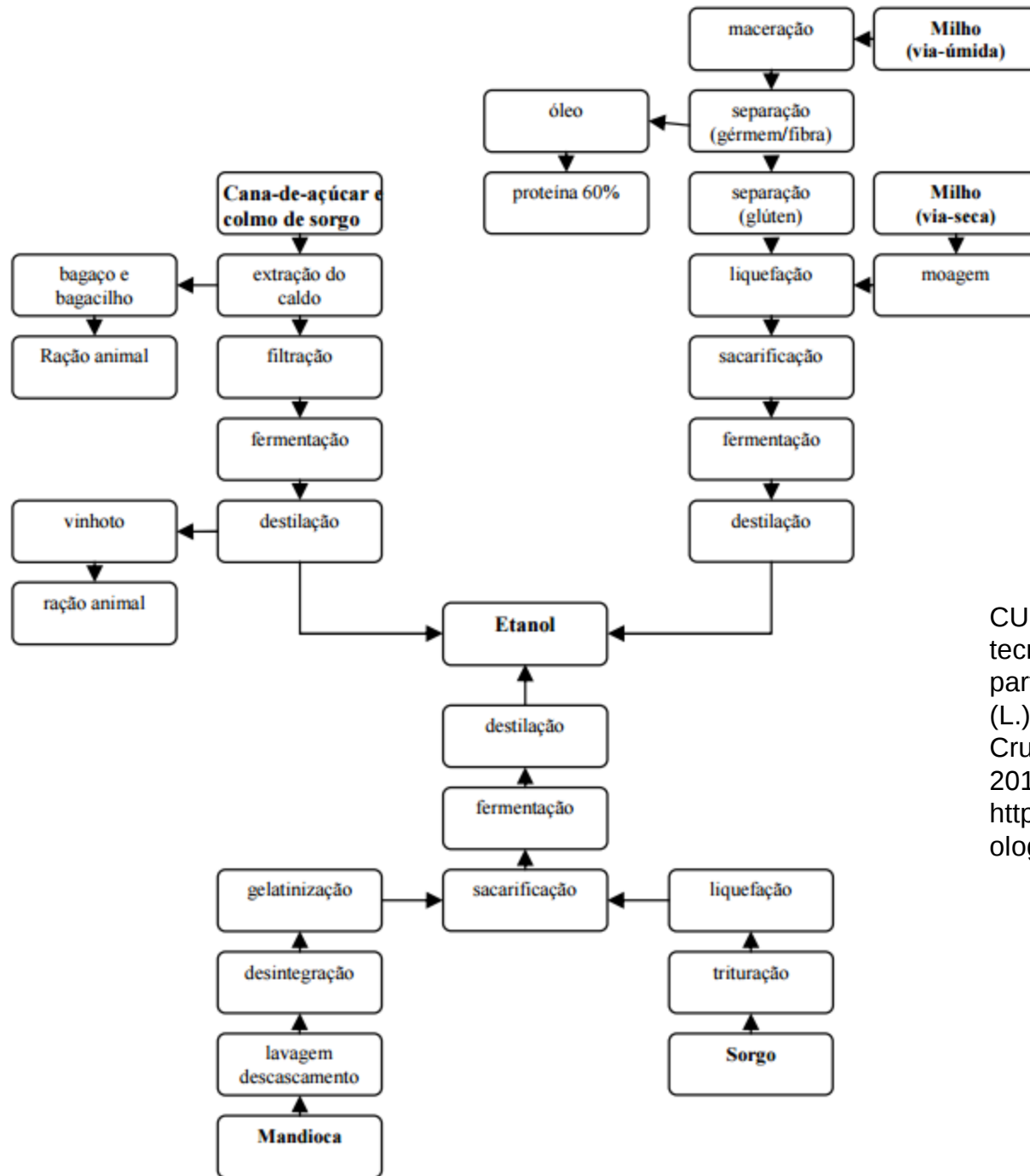
24

- Cana-de-açúcar



Elementos		Valores (%)
		Médio
Água, %	69 – 75 Variação (1)	74
Açúcares, %	12 – 20	13,5
Sacarose, %	11 – 18	12,2
Glicose, %	0,2 – 1	0,70
Levulose, %	0,2 - 0,5	0,40
Fibra, %	11 - 13	12,5
Celulose, %	6 – 8	6,88
Lignina, %	2 – 3	2,50
Pentosana (xilana), %	2 – 3	2,50
Goma (arabana), %	0,4 – 0,7	0,62
Cinzas, %	0,35 – 0,8	0,65
SiO ₂ , mg.Kg ⁻¹		0,33
K ₂ O, mg.Kg ⁻¹	1200 - 2500	0,16
P ₂ O ₅ , mg.Kg ⁻¹	60 – 300	0,09
CaO, mg.Kg ⁻¹	100 – 350	0,03
SO ₃ , mg.Kg ⁻¹	120 – 300	0,03
N, mg.Kg ⁻¹	200 – 600	0,01
MgO, mg.Kg ⁻¹	44 - 200	0,01
Matéria Nitrogenadas, mg. Kg ⁻¹	200 - 600	0,40
Aminoácidos (como ác. Aspático), %	0,10 a 0,30	0,20
Albuminóides, %	0,07 a 0,15	0,12
Amidas, %	0,03 a 0,11	0,07
Gorduras e Ceras, mg. Kg ⁻¹	150 - 350	250
Substâncias pécticas, gomas e mucilagem	150 - 250	200
Ácidos Orgânicos, mg. Kg ⁻¹	100 – 550	150





CUNHA; SEVERO FILHO. Avanços tecnológicos na obtenção de etanol a partir de sorgo sacarino (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) *TECNO-LÓGICA*, Santa Cruz do Sul, v. 14, n. 2, p. 69-75, jul./dez. 2010.

<https://online.unisc.br/seer/index.php/tecnologica/article/viewFile/1523/1156>

TRATAMENTOS INICIAIS

28

PREPARO DO MOSTO

SUBSTRATOS DE FERMENTAÇÃO



1. Fontes de carbono - Carboidratos

- ✓ Cana de açúcar, sorgo sacarino, etc.
- ✓ Frutas - uva, laranja, jabuticaba, etc.
- ✓ Malte - cevada, trigo, milho, etc.
- ✓ Melaço - subproduto da fabricação do açúcar
- ✓ Licor sulfítico - subproduto da fabricação do papel
- ✓ Lígno-celulósicos - palha, bagaço cana, resíduos madeira
- ✓ Carboidratos puros - açúcares e amidos - preços elevados

2. Óleos vegetais - soja, algodão, palma - co-substratos

3. Álcoois - etanol, metanol

4. Alcanos - C12 – C14

2. Fontes de nitrogênio

- ✓ Inorgânico - amônia e sais de amônio
- ✓ Orgânica
 - ✓ Líquido de maceração de milho - subproduto amido
- ✓ Farinha de soja - subproduto da fabricação de óleo
- ✓ Extrato de levedura - preço elevado
- ✓ Peptonas - preço elevado
- ✓ Uréia - adubo

B. PREPARO DO MOSTO

31

- Líquido açucarado passível de ser fermentado
- Cuidados:
 - Concentração de açúcares totais
 - Acidez total e pH
 - Suplementação com nutrientes

Preparo do mosto

→ condicionar a MP p/ atender as exigências da fermentação

(Objetivos)

- ✓ eliminar impurezas grosseiras;
- ✓ eliminar partículas coloidais;
- ✓ preservar os nutrientes e equilibrá-los (vitaminas, aminoácidos, etc.);
- ✓ redução da formação de espuma;
- ✓ reduzir a contaminação microbiana;
- ✓ teores adequados de Brix e açúcar total (sólidos), através de sua concentração;
- ✓ controle da acidez do meio (indireto - pH 2,5 de cuba) de da temperatura.
- ✓ Remoção dos gases (bolhas aderidas aos flocos, reduzem a velocidade de decantação)

Conseqüências dos cuidados no tratamento do caldo

- maior eficiência do processo;
- economia de vapor e água;
- proteção dos equipamentos;
- continuidade do processo fermentativo em paradas eventuais de moagem.

Mosto Ideal



(1) Brix e Açúcares Totais

Brix - 14 a 28*%

AT - 10 a 18%

→ outras MP e Melaço esgotado



equilíbrio
multiplicação/
fermentação

(2) Acidez total e pH

* outras MP e
melaço esgotado

levedura

vs.

bactérias

{ pH - 4,5
Acidez - 2,0 a 2,5 g/L
(sulfúrica)

(*Saccharomyces*
e *Hansenulas*)

dos grupos do ácido
lático e acético

(3) Nutrientes

Principais nutrientes e suas funções (fonte: Rodney e Greenfield (1984))

Nutrientes	Funções
K	Ativador enzimático inclusive de reações da glicólise; estabilizador de membranas; necessário para a absorção do H_2PO_4 aumenta a tolerância para íons tóxicos, inclusive H, controlando o pH intracelular; participa da absorção, por troca, de cátions bivalentes (Zn e Co).
Mg	Ativador enzimático no processo glicolítico de transferases e carboxilases; estimula a absorção de H_2PO_4 incrementando a fermentação; mantém a integridade e permeabilidade das membranas e regula o transporte de cátions bivalentes. Sofre ação antagônica do Ca^{++} .
Ca	Parece não ser importante para fermentações e multiplicação. Mantém integridade da membrana plasmática em condições adversas. Ativa ATPase em concentração 1 mM, mas se mostra inibidor a 10 mM. Inibe absorção de aminoácidos em conc. de 1 mM e inibe o crescimento em conc. de 25 mM.
Ti	Participa da glicólise e da síntese de vitaminas, sendo essencial ao crescimento e á fermentação. Não é substituído por nenhum outro íon em suas funções; é integrante de desidrogenases, aldolases e desulfidrases. A absorção é reduzida, em pH abaixo de 5 e é efetuada mediante troca com 2 íons K^+ .
Mn	Estimula a síntese de proteínas e tiarnina; aumenta o teor de desidrogenase.
Fe	Participa do sitio ativo de diversas enzimas (hemoenzimas). Requerido para multiplicação na concentração de 1 a 3 μM . Concentrações de 10 a 15 μM inibem crescimento e fermentação.
Cu	Integrante de algumas enzimas; em concentrações de 1 a 1,5 μM estimula fermentação e crescimento, já em conc. de 10 μM inibe o crescimento
Mo. Co, B	Estimulam crescimento e fermentação em baixas concentrações (1 μM). Inibição com concentrações acima de 5 μM .

(4) Compostos Nitrogenados
Levedura vs. Assimilação

↓
 $\text{NH}_4 >$ amídica
(40 - 70 mg/L)

Distribuição de % de nitrogênio amínico
em relação ao nitrogênio total:

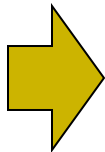
Aminoácidos	%
Arginina	11,0
Histidina	3,0
Lisina	11,4
Cistina	1,6
Triptofano	0,9
Tirosina	2,5

(5) Vitaminas

Preferência

vs.

Velocidade
enzimática



Vitaminas do complexo B (B1/B6)

CO → síntese da vitamina B₁₂

(6) Temperatura

26 a 30°C (até 35°C)

(7) Antissépticos

- reduz a viabilidade bacteriana e multiplicação

Ac. Sulfúrico e antibiótico (Kamuran)

Mosto

36

- Condições ótimas:
 - temperatura, pH, nível de oxigênio dissolvido, etc.
- fontes dos elementos “principais”
 - C, H, O, N
- fontes dos elementos “secundários”
 - P, K, S, Mg
- vitaminas e hormônios
- fontes de elementos “traços” (quantidades mínimas)
 - Ex. Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, etc.

Meio de cultivo

37

- **Meios naturais** = a partir de extratos de plantas ou animais. Composição indefinida e variável.
- **Meios sintéticos** = meios quimicamente definidos
- Industrialmente $\Rightarrow$ custo do substrato é crucial
- Outros: suprimento do substrato, disponibilidade, transporte, etc.
- Alguns substratos utilizados: açúcares, melaços, soro de leite, celulose, amido, resíduo como água de maceração de milho, metanol, etanol, alcanos, óleos e gorduras, etc.