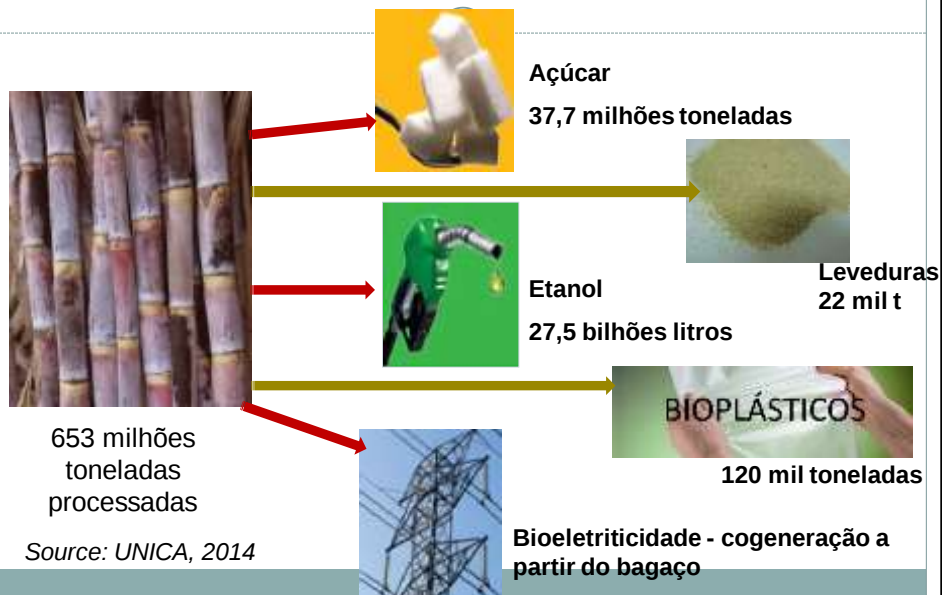


# MP para produção de <sup>1</sup>etanol

ESALQ / USP

PROF. SANDRA

## Safra 2013/2014

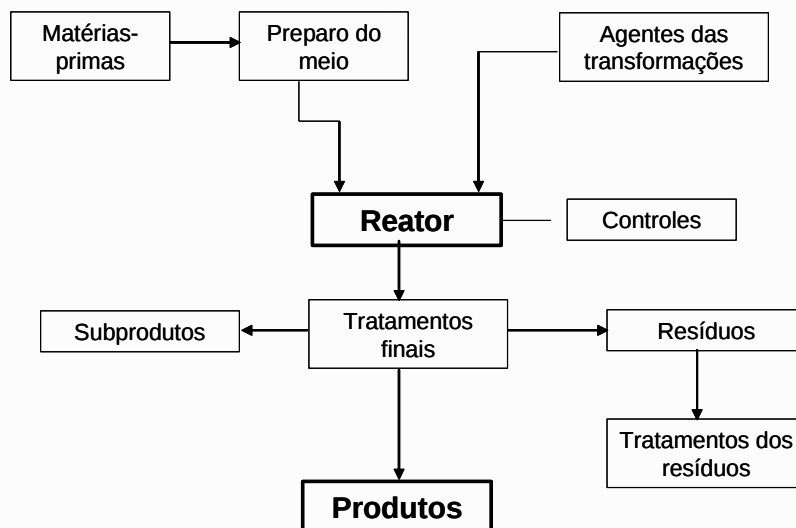


## Etanol (Bioetanol)

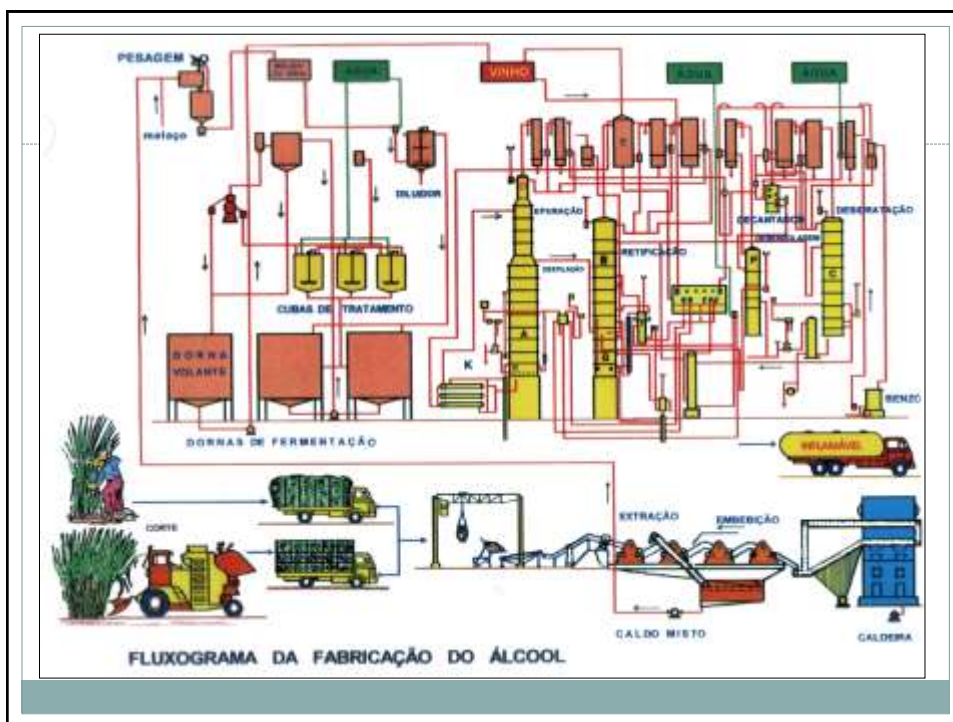
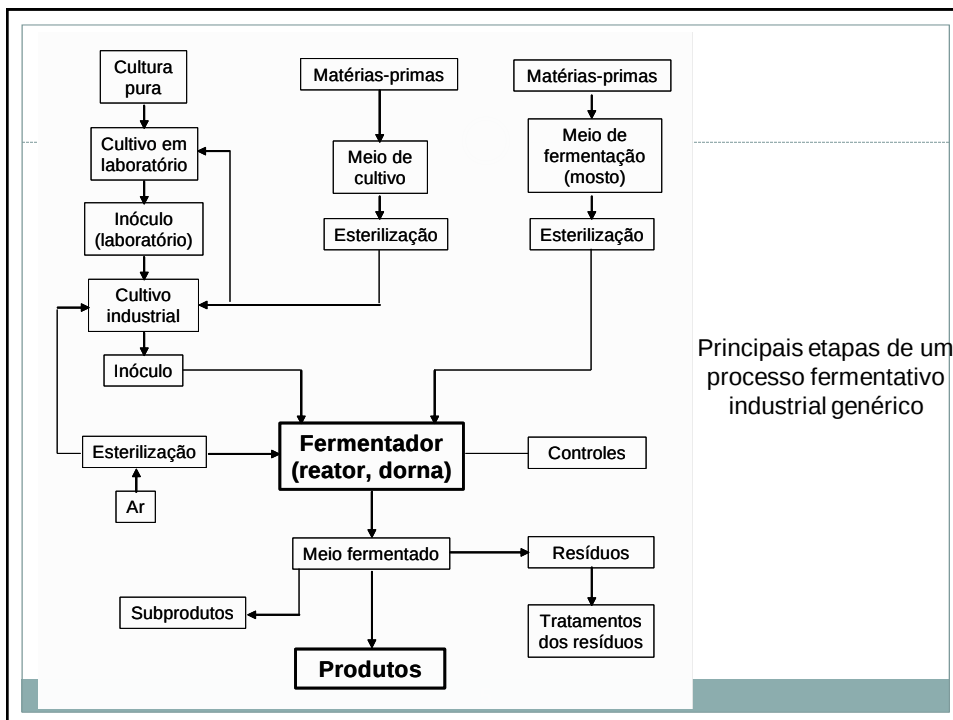
3

- 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



4



## 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

7

## TRATAMENTOS INICIAIS

8

### MATÉRIA PRIMA

## Matéria-prima (requisitos)

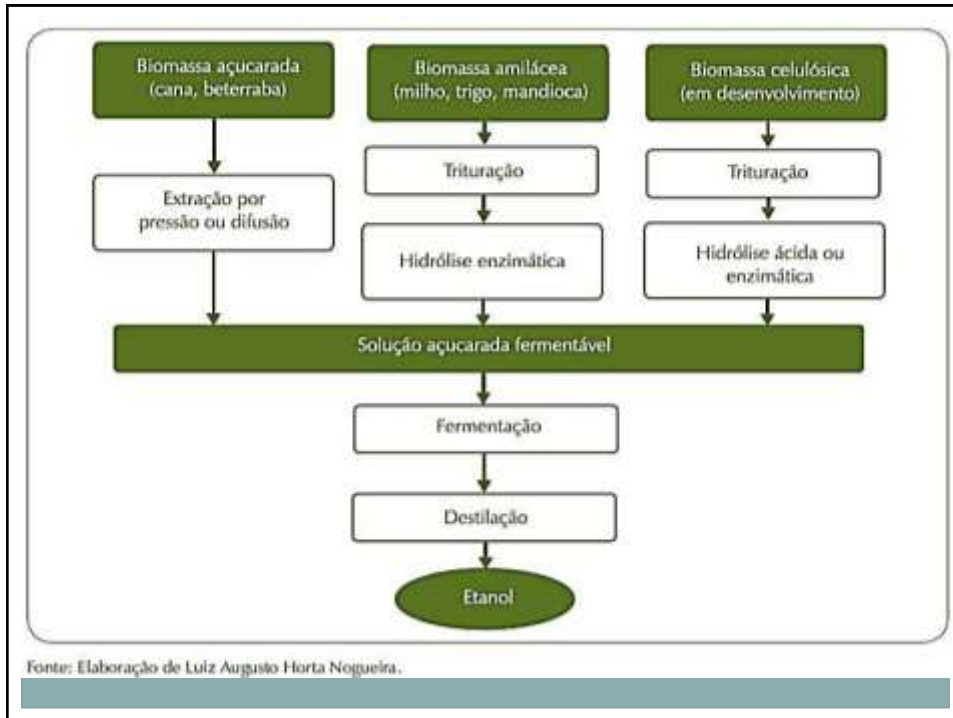
9

- (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    |

13

## Fécula de mandioca

TACO - Tabela Brasileira de Composição de Alimentos

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

### Tabela de valor Nutricional

Porção de 100 g

|                  |                    | % VD* |
|------------------|--------------------|-------|
| Valor energético | 330,9kcal = 1390kJ | 17%   |
| Carboidratos     | 81,2g              | 27%   |
| Proteínas        | 0,5g               | 1%    |
| Fibra alimentar  | 0,7g               | 3%    |
| Cálcio           | 11,9mg             | 1%    |
| Fósforo          | 60,4mg             | 9%    |
| Magnésio         | 3,0mg              | 1%    |
| Lipídios         | 0,3g               | -     |
| Ferro            | 0,1mg              | 1%    |
| Potássio         | 48,1mg             | -     |
| Triptofano       | 0,0mg              | 0%    |
| Sódio            | 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.

14

## Milho (*Zea mays*)

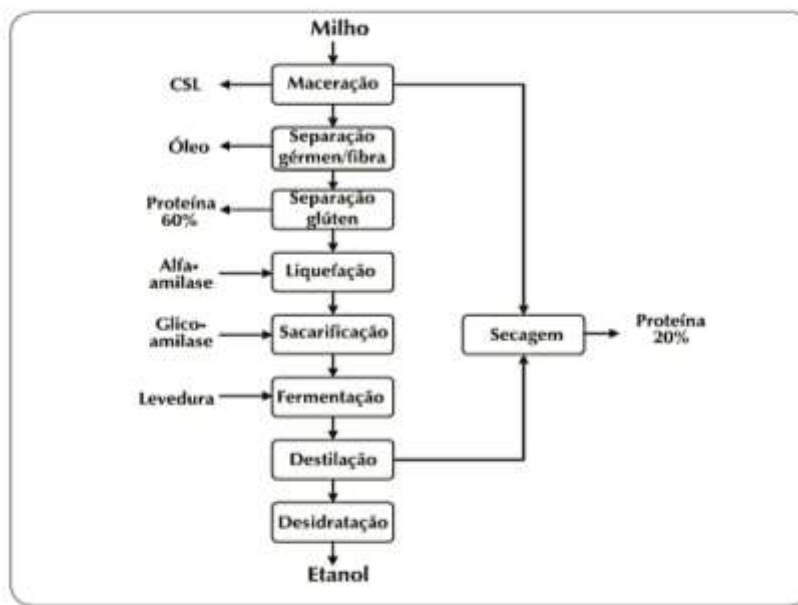


| Elemento                      | Porcentagem       |
|-------------------------------|-------------------|
| Água                          | 10,5 (9,2 – 15,4) |
| Sólidos Totais                | 89,5 (78 – 96)    |
| Carboidratos totais           | 70,5 (60 – 78)    |
| Amido                         | 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 <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0,3               |
| K <sub>2</sub> 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).

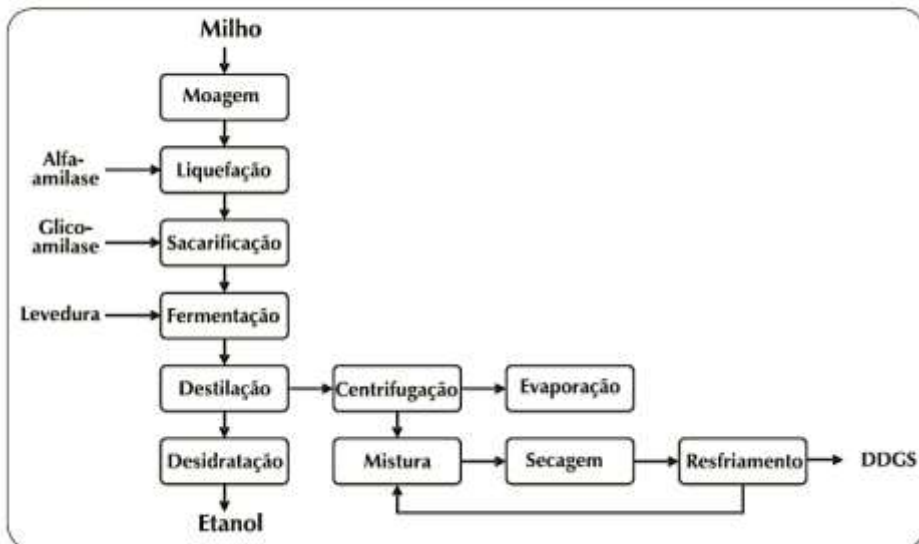
15

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



Fonte: Wyman (1996).

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



Fonte: Wymán (1996).

17

## 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.

| componentes    | variação  |
|----------------|-----------|
| 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*

18

## 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]

**Embrapa**

**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, alta biomassa LC, vassoura)**

| granífero                                                                                              | forrageiro                                                                                                               | sacarino                                                                                                                                                                                                                                                                        | alta biomassa LC                                                                                                                                                                  | vassoura                                                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
|                     |                                       |                                                                                                                                                                                              |                                                                                               |      |
|                     |                                       |                                                                                                                                                                                              |                                                                                               |      |
| <b>granífero</b><br>(1,3-1,5 milhão ha),<br>porte baixo e<br>grãos na panícula<br>(no ápice da planta) | <b>forrageiro</b><br>(350-500 mil ha),<br>porte alto e grãos<br>(valor protéico,<br>palatabilidade e<br>digestibilidade) | <b>sacarino</b><br>valor econômico e<br>energético:<br>safra 2011/12: 2000 ha<br>safra 2012/13: 10000 ha<br>(BRL: variáveis 2012)<br>produção (2-4 mil toneladas)<br>(Lançamento Energia 2012)<br>1,5 toneladas/ha<br>Área: parceria com empresas<br>(investidas e áreas dadas) | <b>alta biomassa - LC</b><br>potencial experimental<br>e piloto para cogeração:<br>Obs.: A Embrapa tem hoje<br>dozenas de híbridos, em<br>avaliação pré-lançamento<br>(comercial) | <b>vassoura</b><br>(50-100 ha,<br>em 3-5 nichos<br>no Brasil,<br>especialmente<br>Paraná) |

[http://www.agricultura.gov.br/arq\\_editor/file/cameras\\_setoriais/Acucar\\_e\\_alcool/21RO/App\\_Embrapa\\_A%C3%A7%C3%BACar.pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/cameras_setoriais/Acucar_e_alcool/21RO/App_Embrapa_A%C3%A7%C3%BACar.pdf)

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

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

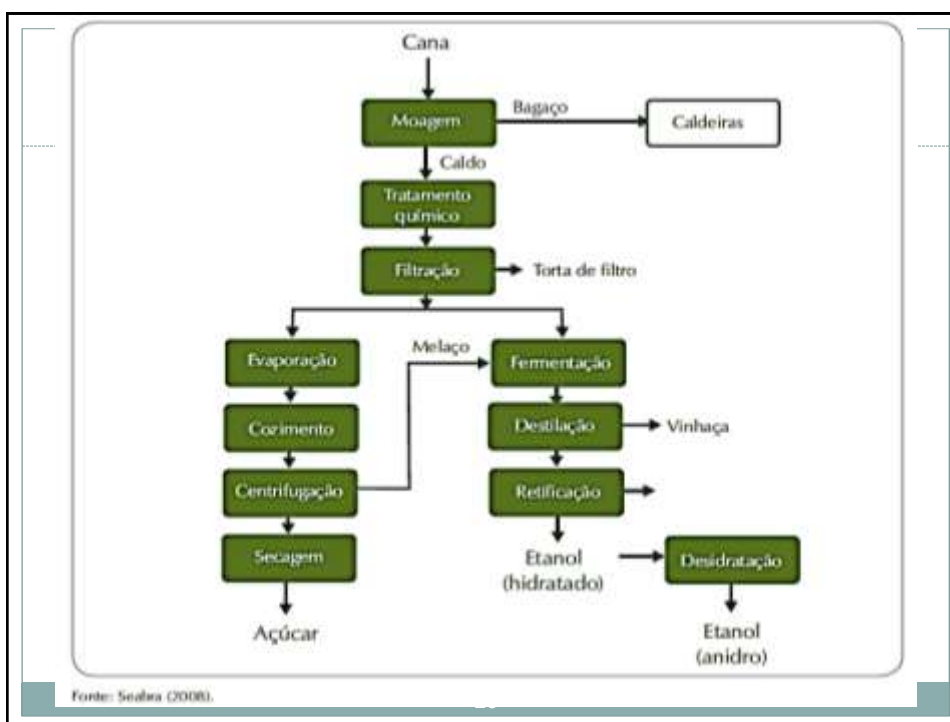
24

- Cana-de-açúcar

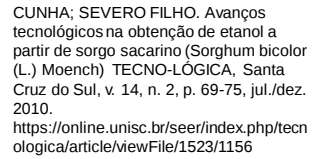


| Elementos                                           | Valores Médio (%)       |
|-----------------------------------------------------|-------------------------|
| Água, %                                             | 69 - 75 Variação (1) 74 |
| Açúcares, %                                         | 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 <sub>2</sub> , mg.Kg <sup>-1</sup>              | 0,33                    |
| K <sub>2</sub> O, mg.Kg <sup>-1</sup>               | 1200 - 2500 0,16        |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , mg.Kg <sup>-1</sup> | 60 - 300 0,09           |
| CaO, mg.Kg <sup>-1</sup>                            | 100 - 350 0,03          |
| SO <sub>3</sub> , mg.Kg <sup>-1</sup>               | 120 - 300 0,03          |
| N, mg.Kg <sup>-1</sup>                              | 200 - 600 0,01          |
| MgO, mg.Kg <sup>-1</sup>                            | 44 - 200 0,01           |
| Matéria Nitrogenadas, mg. Kg <sup>-1</sup>          | 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 <sup>-1</sup>              | 150 - 350 250           |
| Substâncias pécicas, gomas e mucilagem              | 150 - 250 200           |
| Ácidos Orgânicos, mg. Kg <sup>-1</sup>              | 100 - 550 150           |

25



Fonte: Seabra (2008).



## MOSTO PARA FERMENTAÇÃO

## SUBSTRATOS DE FERMENTAÇÃO

### Fontes de carbono



1. 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

29

### 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

30

## Fatores Químicos



- ❑ Potássio, Magnésio e Cálcio
  - Co-fatores de reações enzimáticas
  - Conc. milimolar
- ❑ Elementos traços
  - (Ferro, Cobre, Molibdênio, Zinco)
  - Co-fatores de reações enzimáticas.

água destilada no meio de cultura – contém todos os elementos traços

31

## B. PREPARO DO MOSTO

32

- 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)

Consequências 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.

33

## 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

levedura

vs.

bactérias

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

\* outras MP e  
melaço esgotado

(*Saccharomyces*  
e *Hansenulas*)

dos grupos do ácido  
lático e acético

(3) Nutrientes

34

## 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 de $H_2PO_4$ 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 antagonista 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 à fermentação. Não é substituído por nenhum outro íon em suas funções; é integrante de desidrogenases, aldolases e desidratação. 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 tiarina; aumenta o teor de desidrogenase.                                                                                                                                                                                                                                 |
| Fe         | Participa do sítio ativo de diversas enzimas (hemoenzimas). Requerido para multiplicação na concentração de 1 a 3 $\mu M$ . Concentrações de 10 a 15 $\mu M$ inibem crescimento e fermentação.                                                                                                              |
| Cu         | Integrante de algumas enzimas; em concentrações de 1 a 1,5 $\mu M$ estimula fermentação e crescimento, já em conc. de 10 $\mu M$ inibe o crescimento.                                                                                                                                                       |
| Mo, Co, B  | Estimulam crescimento e fermentação em baixas concentrações (1 $\mu M$ ). Inibição com concentrações acima de 5 $\mu M$ .                                                                                                                                                                                   |

35

(4) Compostos Nitrogenados  
Levedura vs. Assimilação

↓  
 $NH_4^+$  > amida  
 (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  $B_{12}$ (6) Temperatura

26 a 30°C (até 35°C)

(7) Antissépticos

- reduz a viabilidade bacteriana e multiplicação

Ac. Sulfúrico e antibiótico (Kamuran)

36

## Mosto

37

- 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.

## Meios de cultivo

38

- **Meios naturais** = a partir de extratos de plantas ou animais.  
Composição indefinida e variável.
- **Meios sintéticos** = meios quimicamente definidos
- Industrialmente ⇒ 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.



<https://docslide.com.br/documents/como-uma-usina-de-acucar-e-alcool-funciona.html>