

Universidade de São Paulo – USP



Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – Esalq
Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos - LCA

PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

**LCA 5811 – TECNOLOGIA DO ÁLCOOL
ETÍLICO**



Prof. Antonio Sampaio Baptista

1. INTRODUÇÃO

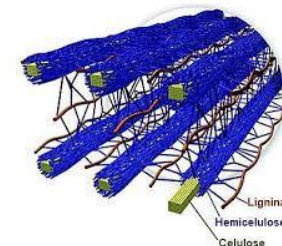
2. Considerações sobre as estruturas dos materiais lignocelulosicos;

3. Pré-tratamento e hidrólise de material lignocelulósico;

4. Processos de conversão de material lignocelulósico em etanol;

5. Plantas comerciais E2G anunciadas no Brasil e no mundo;

6. Considerações finais



2 Considerações sobre a estrutura do material lignocelulósico

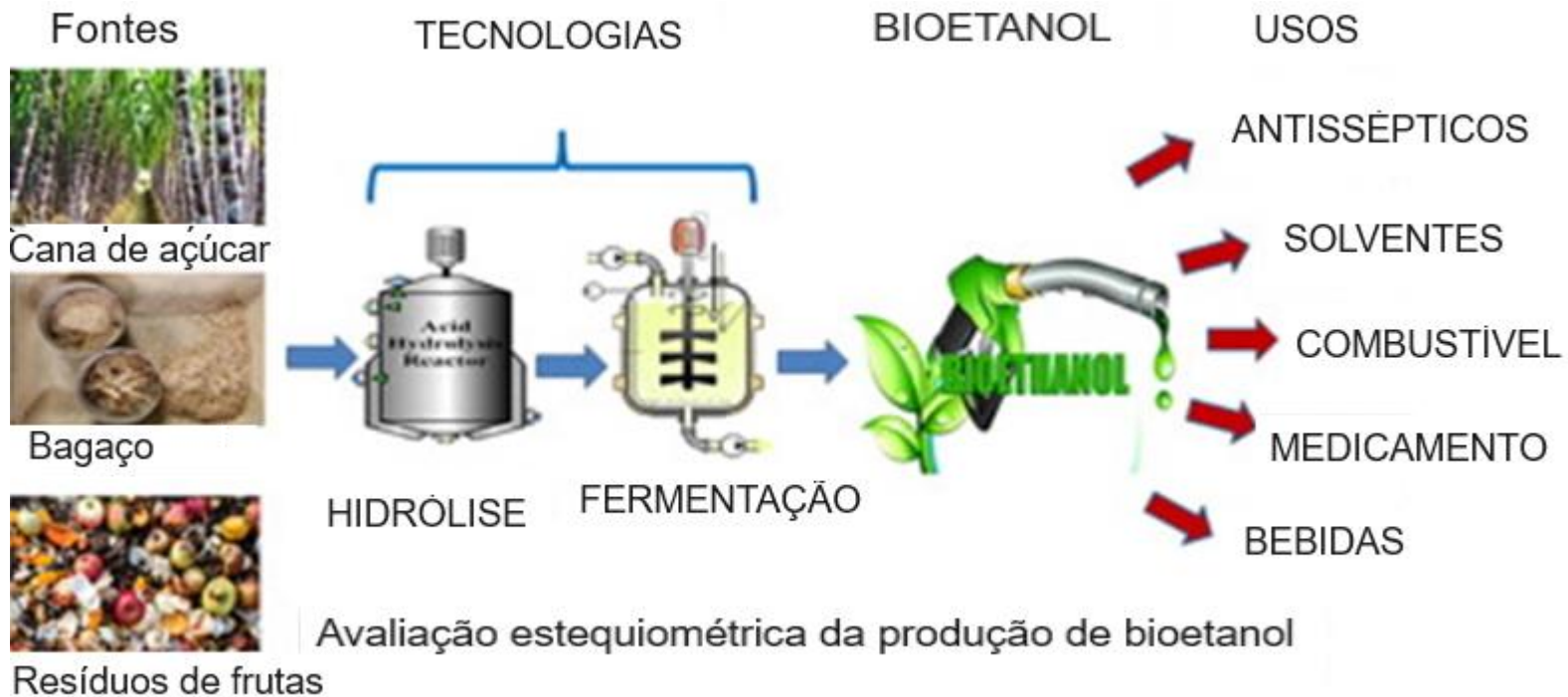


Figura 1 – Fluxograma simplificado da produção de etanol e derivados a partir de biomassa.

PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

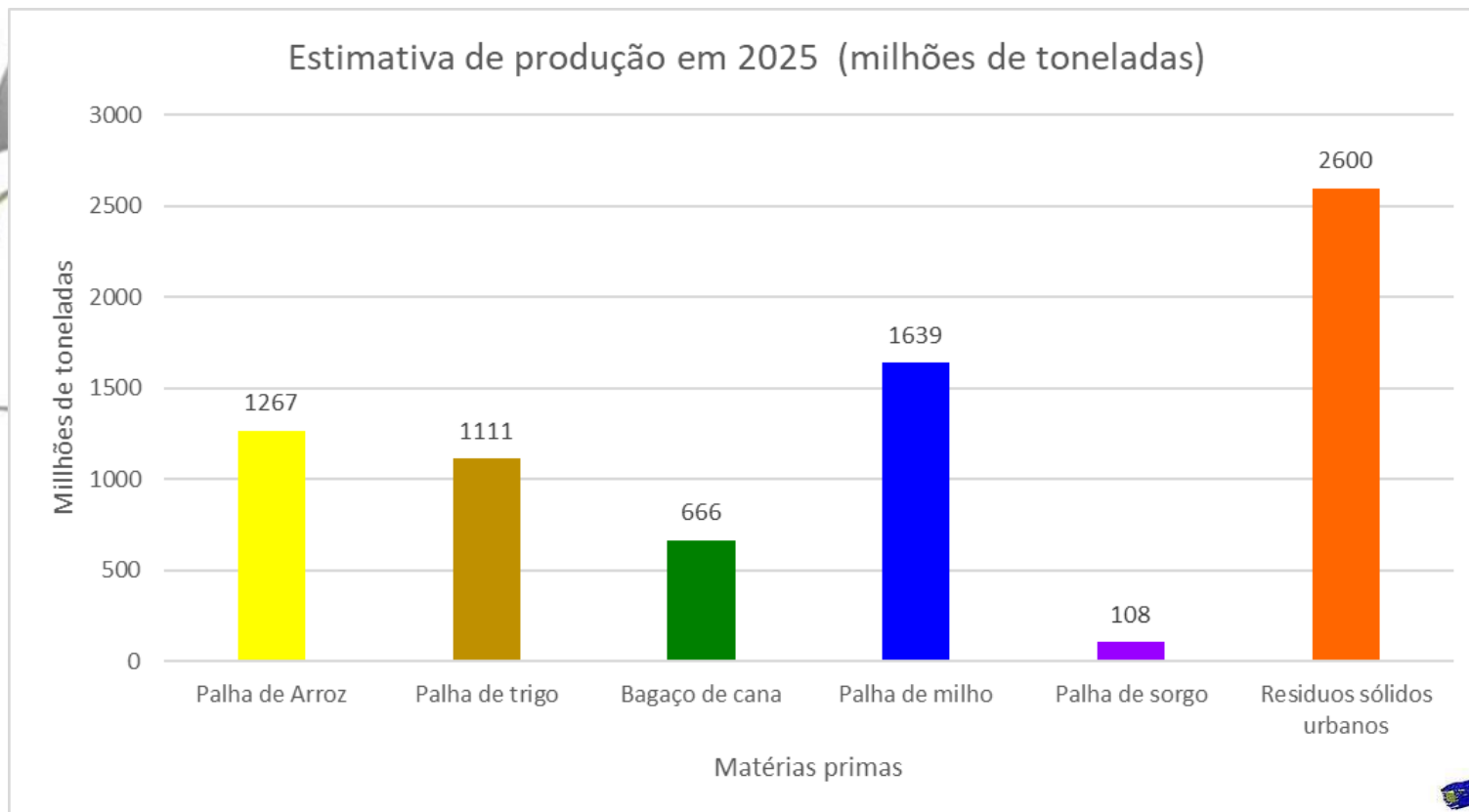
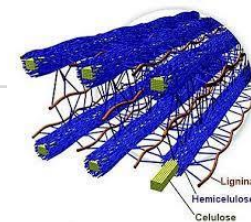


Figura 1. Estimativa da disponibilidade das principais biomassas lignocelulósicas para a produção de etanol 2 G.





Composição da biomassa lignocelulósica

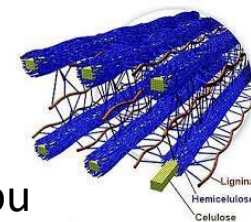
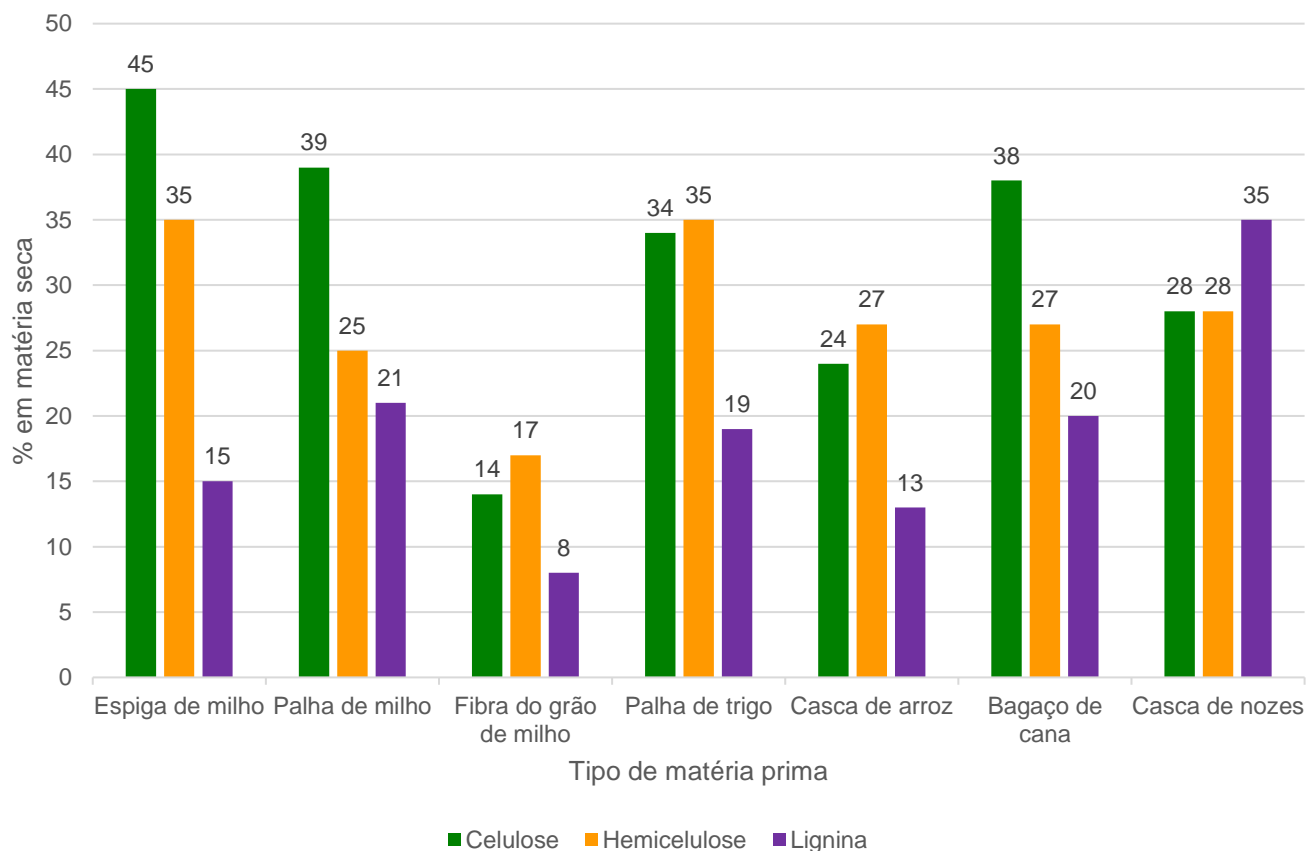
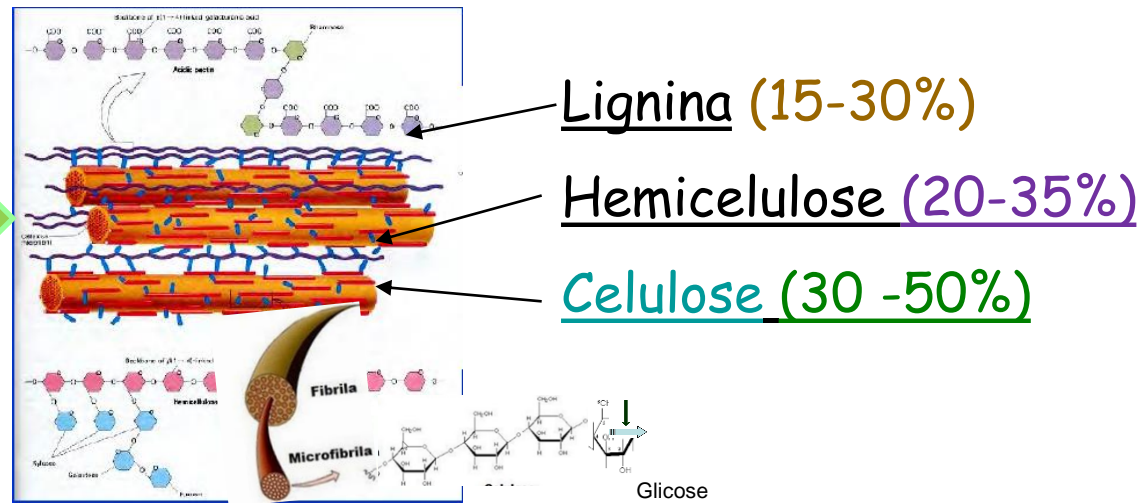
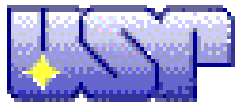


Figura 2. Composição celulose, hemicelulose e lignina dos resíduos ou subprodutos das principais biomassas lignocelulósicas.

2 Considerações sobre a estrutura do material lignocelulósico

- ✓ Como estão dispostas as moléculas de glicose no material lignocelulósico?





4 . HIDRÓLISE DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO



Hidrólise do material lignocelulósico

Consiste em converter os açúcares presentes na forma de polímeros (celulose e hemicelulose) em açúcares simples (glicose, xilose, arabinose, galactose).

O processo de hidrólise, em geral, envolve processos químicos, físicos e enzimáticos, que são realizados de forma organizada, para se obter os melhores resultados.

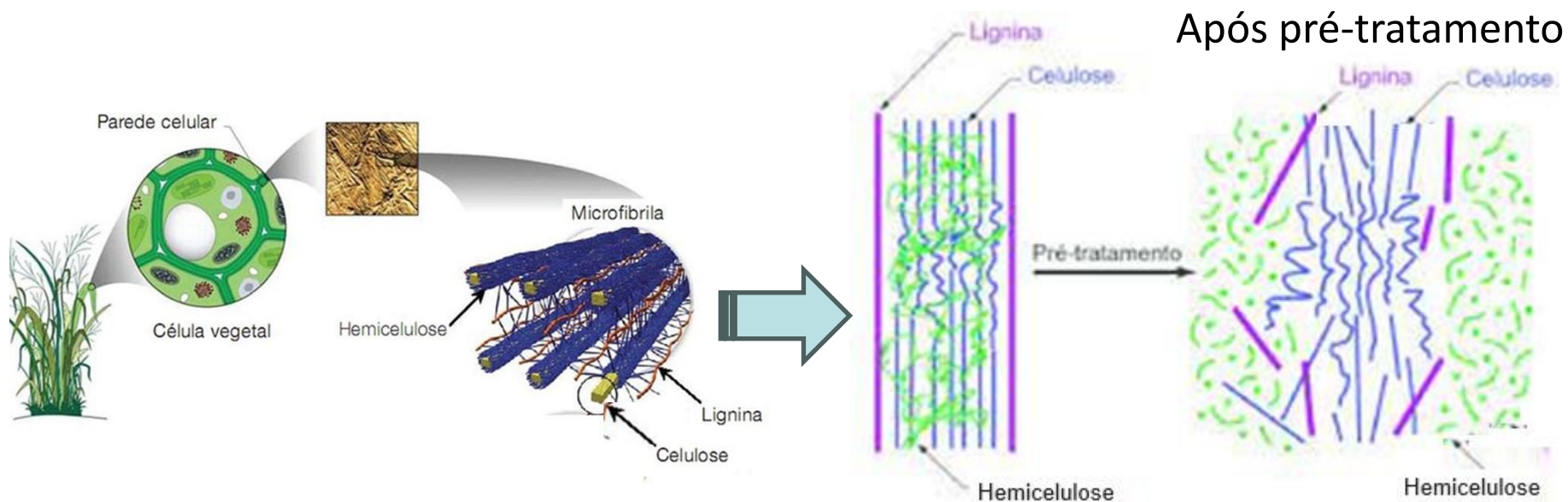
O processo de hidrólise envolve duas etapas principais:

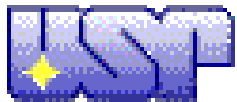
- 1) **Pré-tratamento;**
- 2) **Sacarificação.**

4 . HIDRÓLISE DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

1) Pré-tratamento:

O objetivo do pré-tratamento é simplesmente abrir a estrutura da parede celular da célula vegetal para as enzimas converter a celulose em glicose.





5. PROCESSO UTILIZADOS PARA O PRÉ-TRATAMENTO DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO



A escolha do método de pré-tratamento vai depender do tipo de matéria prima, da infraestrutura disponível e do custo do processo.

O pré-tratamento da biomassa pode envolver tratamentos físicos, químicos e biológicos isoladamente ou a combinação deles em conjunto.

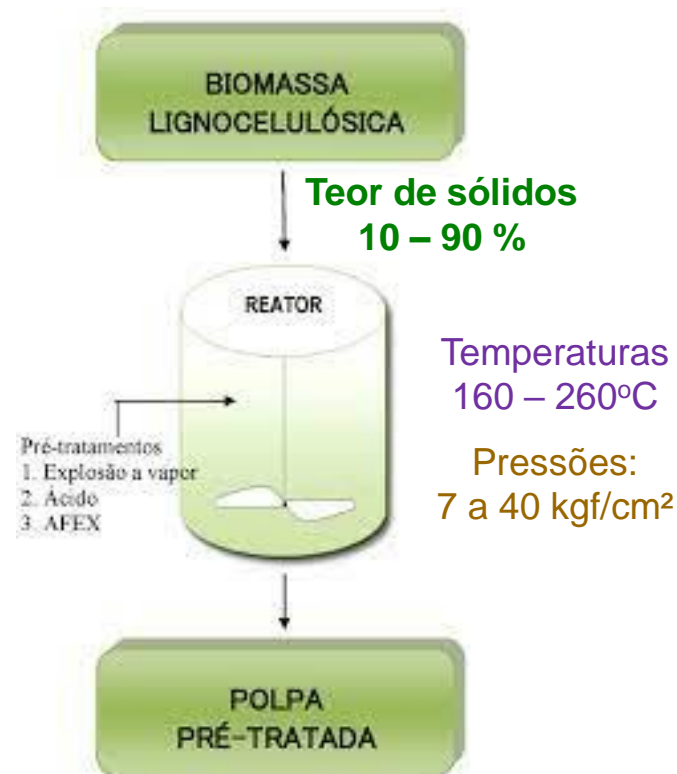
a) **Métodos físicos:** envolve a redução do tamanho da biomassa para facilitar o acesso das enzimas.

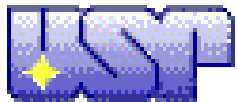
b) **Métodos físico-químicos:** envolve o tratamento em altas temperaturas e pressões em combinação com bases ou ácidos.

5. PROCESSO UTILIZADOS PARA O PRÉ-TRATAMENTO DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

✓ Principais pré-tratamentos utilizados para materiais lignocelulósicos.

- 1) Ácido diluído
- 2) Explosão a vapor (steam Explosion)
- 3) AFEX™ (explosão de fibra com amônia e vapor)





5. PROCESSO UTILIZADOS PARA O PRÉ-TRATAMENTO DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO



✓ Inibidores formados durante o pré-tratamento

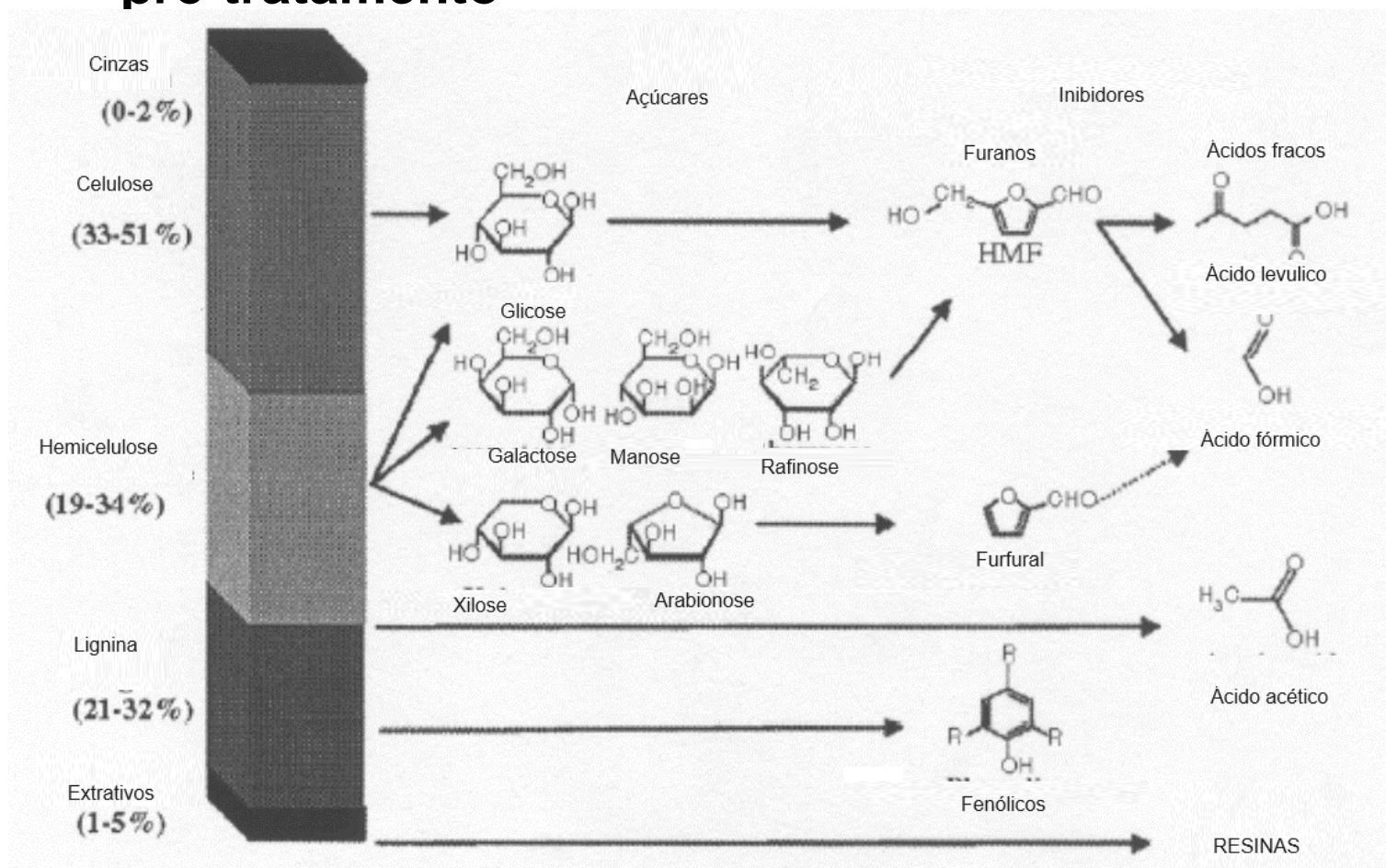
Durante o pré-tratamento deve se adotar o máximo de cuidado com a severidade do processo para evitar a formação de inibidores para as etapas de hidrólise e fermentação.

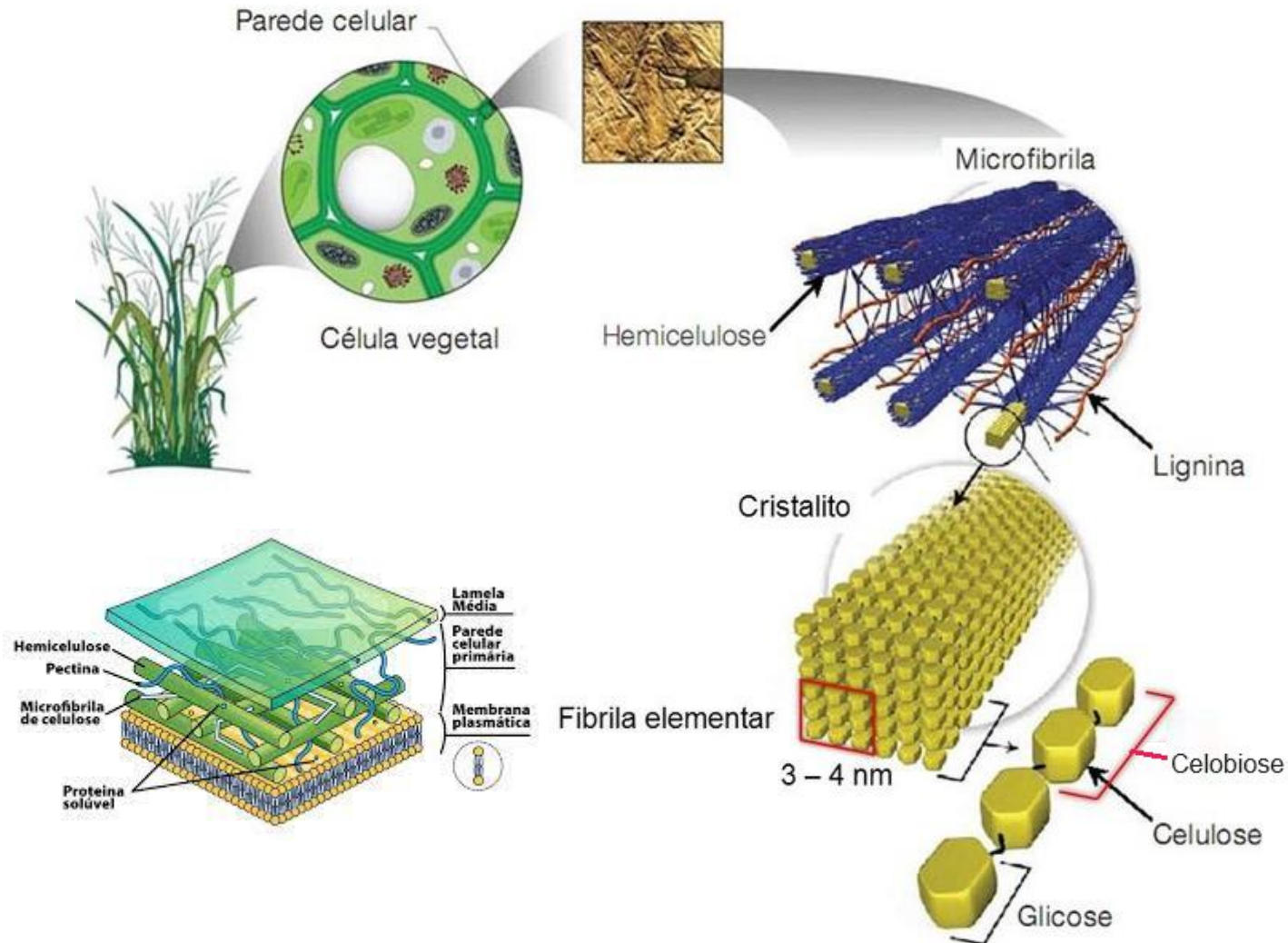
Os inibidores mais conhecidos formados durante o pré-tratamento são:

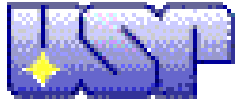
- 1) Furfural;
- 2) Hidroximetil furfural;
- 3) Ácidos orgânicos: ácido acético, ferrúlico, fórmico e levulico;
- 4) Compostos fenólicos de baixo e alto peso molecular.

5. PROCESSO UTILIZADOS PARA O PRÉ-TRATAMENTO DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

✓ Como os inibidores são formados durante o pré-tratamento







4 Hidrólise do material lignocelulósico

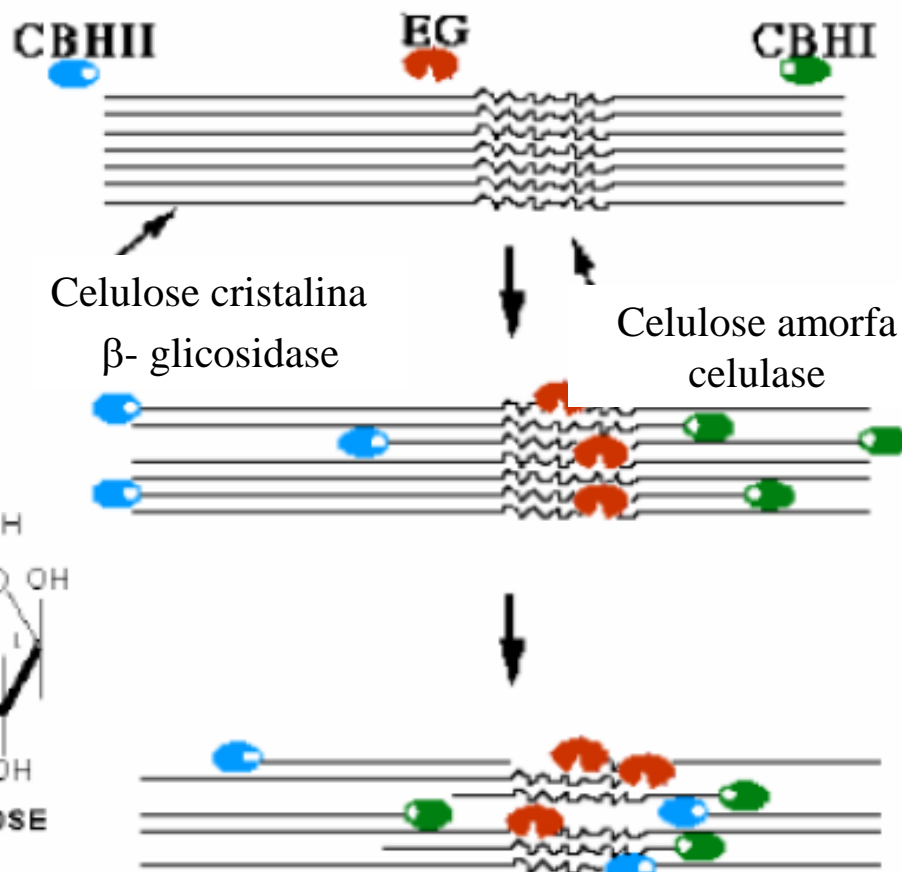
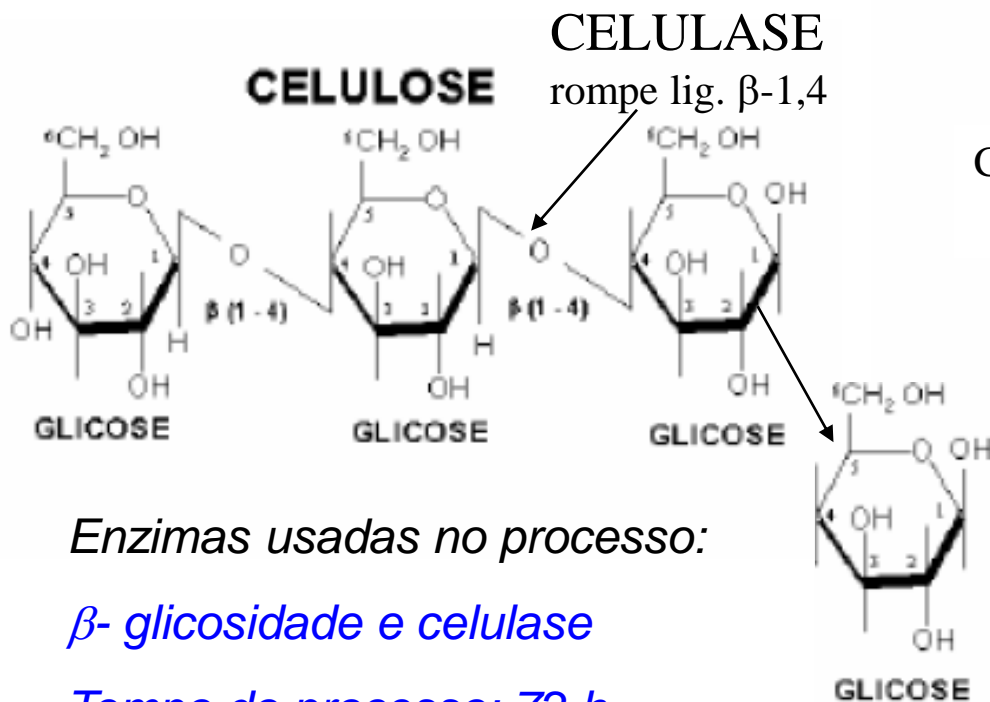


4.1 Enzimas envolvidas na conversão da celulose em açúcares simples.

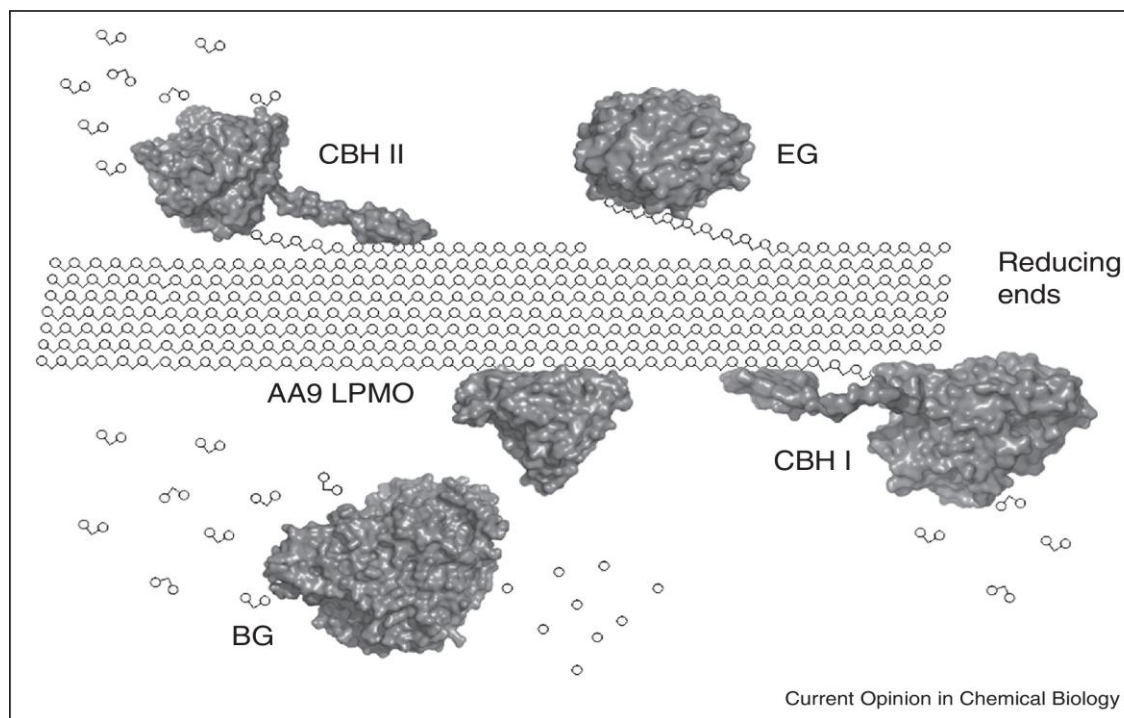
Para a hidrólise da celulose são necessárias três enzimas celulolíticas.

- 1) **Endoglucanases (EG);**
- 2) **Celobiohidrolases (CBH: EC.3.2.1.19)**
- 3) **B-glicosidase (BGL: EC. 3.2.1.21)**

HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

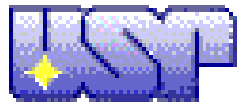


4.1 Modo de ação das enzimas envolvidas na hidrólise da celulose



- 1) CBH I : Celobiohidrolase I ,
- 2) CBH II: Celobiohidrolase II
- 3) EG: Endoglucanase
- 4) LMPO: Mono-oxigenases
líticas de polissacarídeos;
- 5) β-glicosidase

Figura 6 – Principais enzimas reconhecidas na hidrólise da celulose.

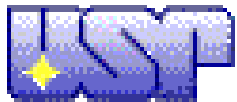


4 Hidrólise do material lignocelulósico



4.1 Fatores que interferem no processo enzimático

- ✓ Temperatura
- ✓ Viscosidade do substrato
- ✓ pH
- ✓ Atividade enzimática
- ✓ Composição do substrato



Estratégias utilizadas para a hidrólise enzimática da biomassa

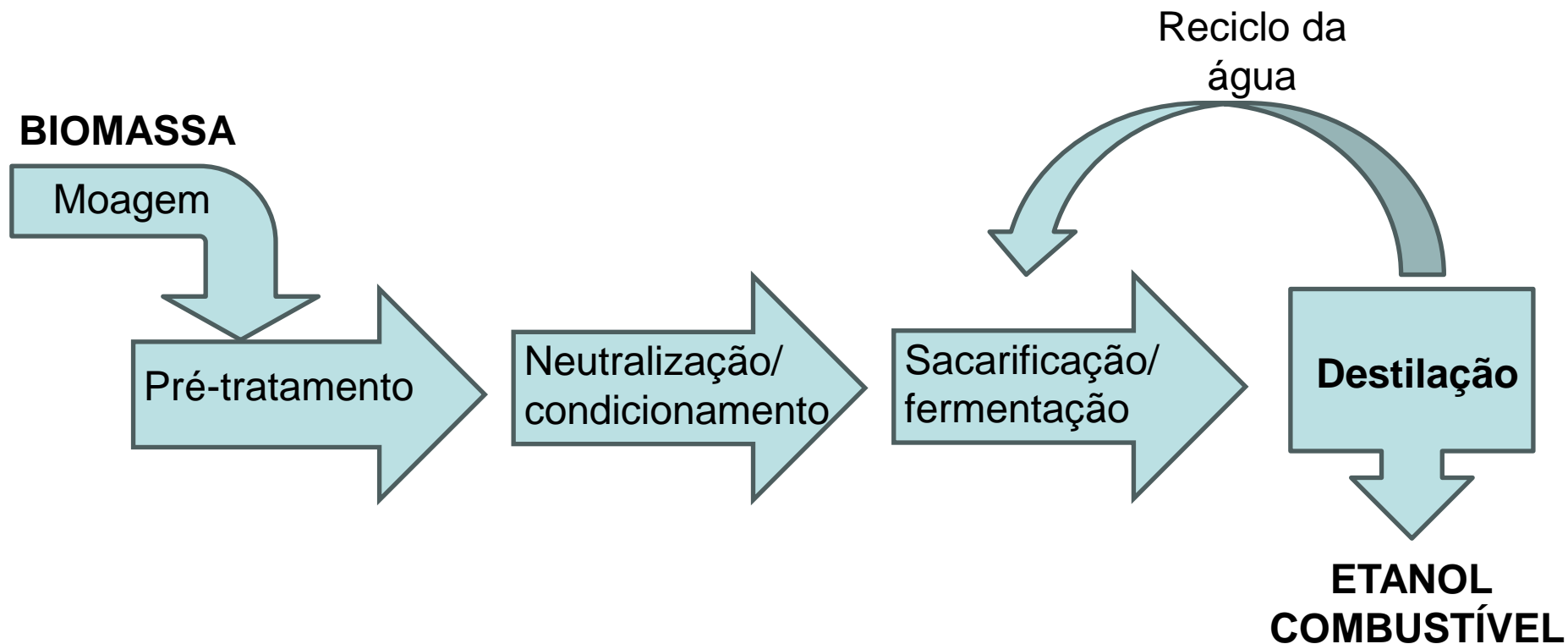
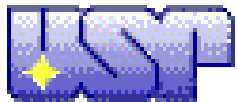


Figura 4 – Processo de sacarificação e fermentação simultaneamente (SSF).



Estratégias utilizadas para a hidrólise enzimática da biomassa

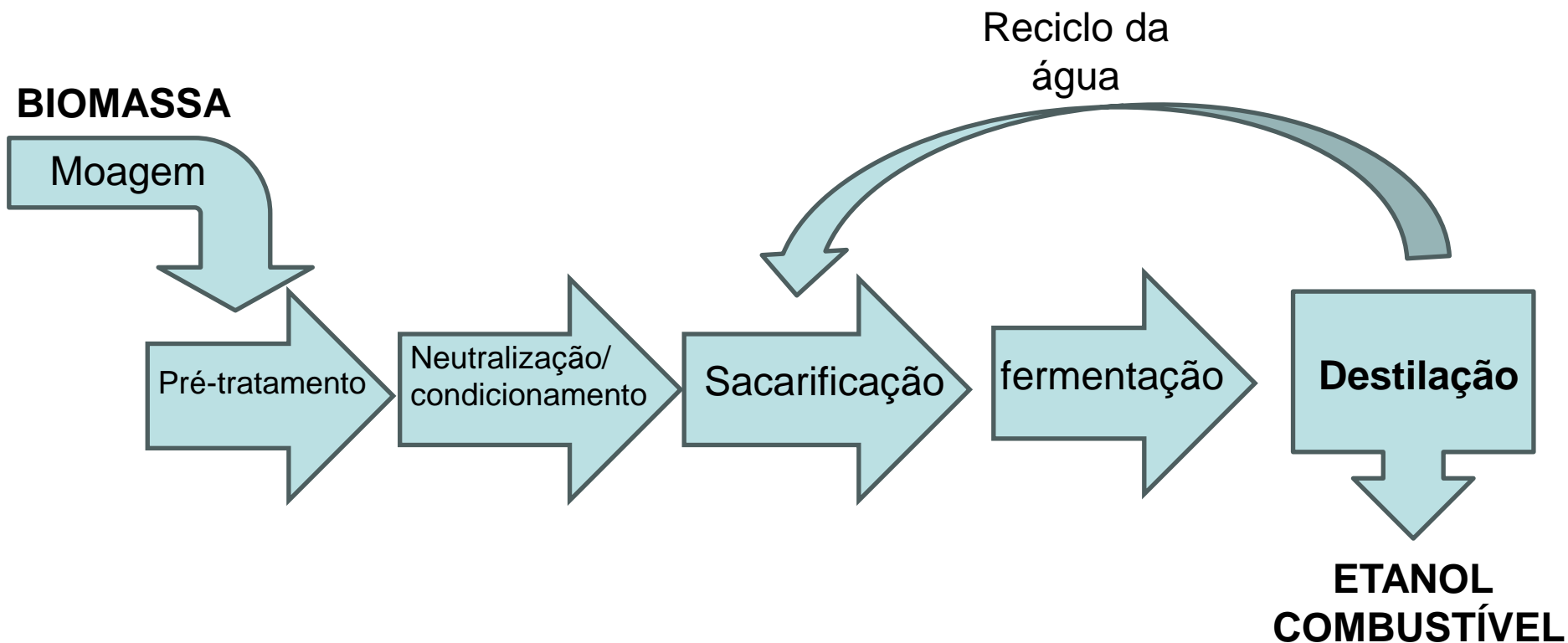
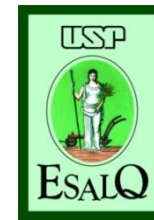
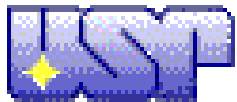


Figura 4 – Processo de hidrólise e fermentação separadamente (SHF).



Estratégias utilizadas para a hidrólise enzimática da biomassa

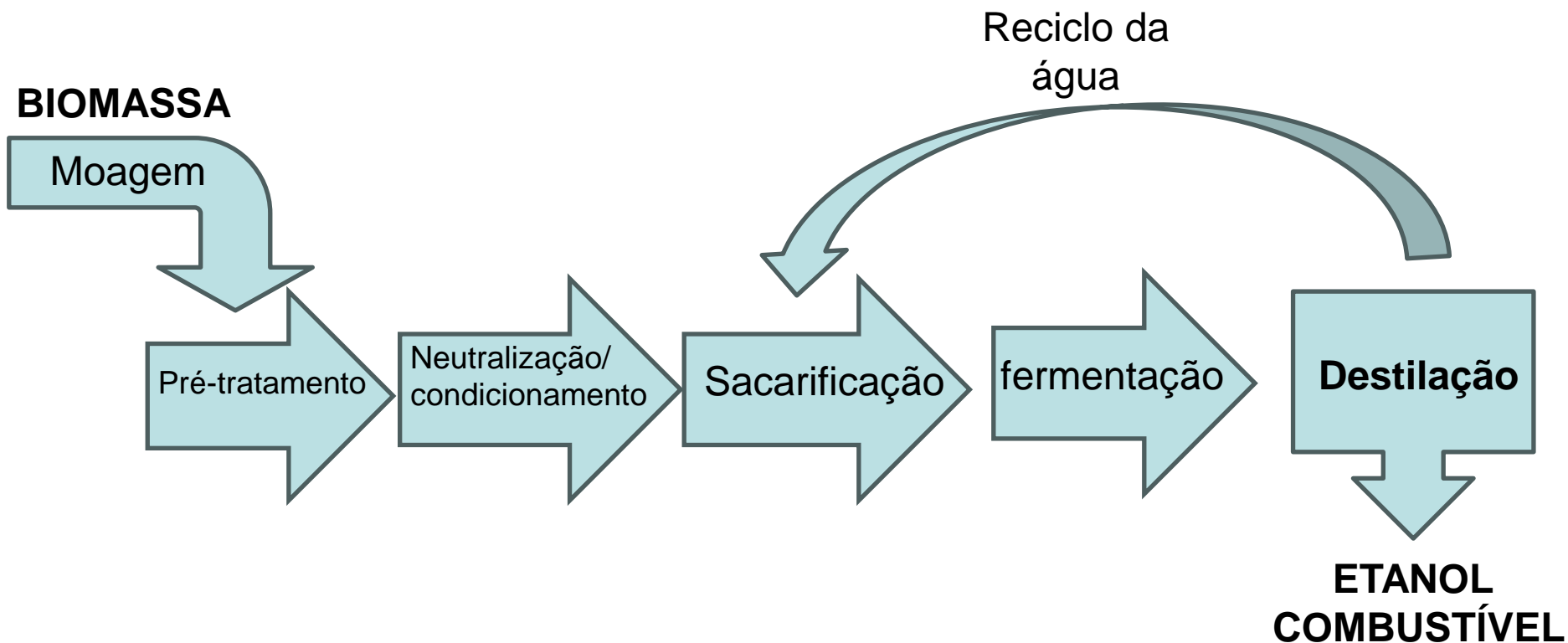
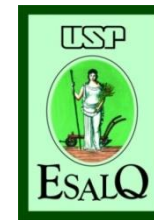
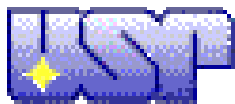


Figura 4 – Processo de hidrólise e fermentação separadamente (SHF).



Enzimas utilizadas para hidrólise da hemicelulose



- ✓ A hemicelulose é a segunda principal fonte de açúcares nos materiais lignocelulósicos (15 a 30 % da matéria seca)
- ✓ O pré-tratamento é parcialmente efetivo na hidrólise da hemicelulose. De modo que para a completa hidrólise do material é necessário um processo complementar, que geralmente é realizado por enzimas.
- ✓ **As enzimas utilizadas para a hidrólise da hemicelulose são:**
 - 1) Endo 1,4 xilanase;
 - 2) β -Xilosidase;
 - 3) α -glicoronidase;
 - 4) α -L- arabinofuranosidase;
 - 5) Acetil xilano esterase;
 - 6) β -mananase;
 - 7) β -manosidase;

Enzimas utilizadas para hidrólise da hemicelulose

- ✓ Cada ligação química em particular necessita de uma enzima específica, conforme a figura a seguir:

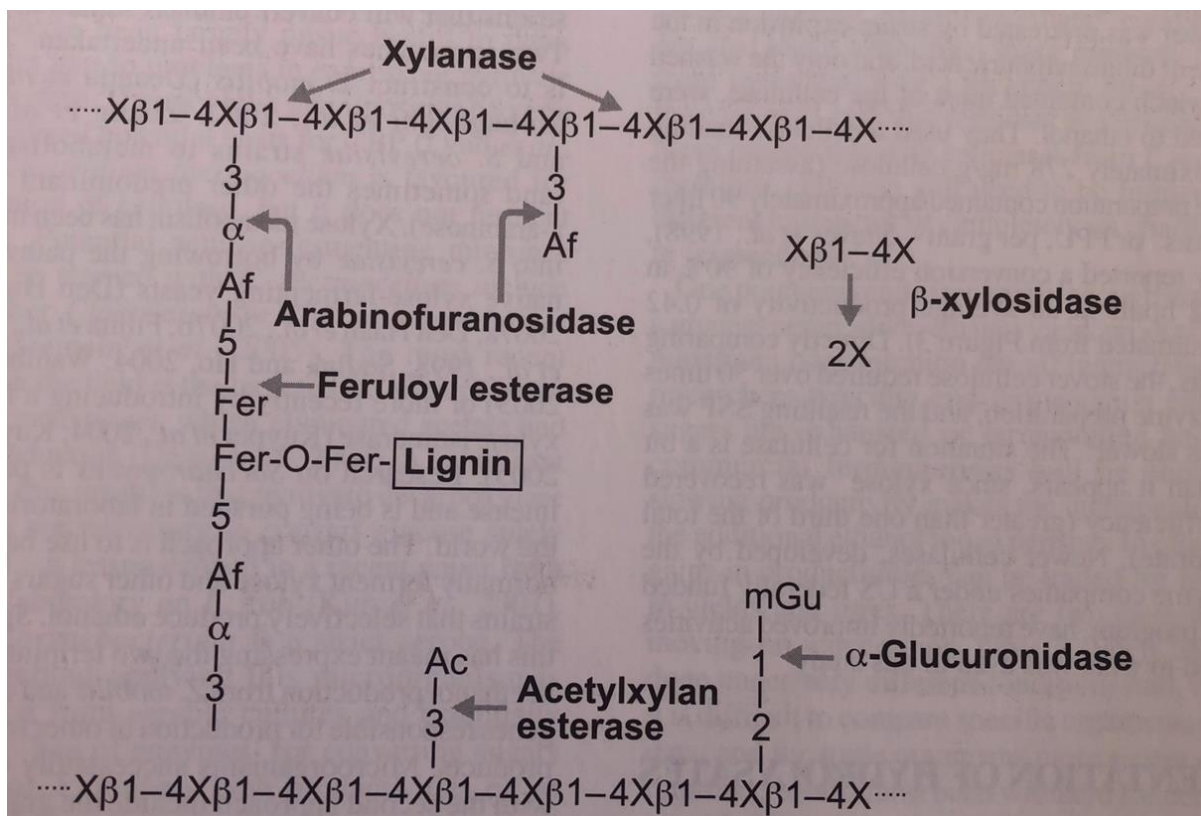


Figura 5 – Enzimas envolvidas na hidrólise da xilose.

4.5.1 Leveduras geneticamente modificadas

- ✓ Para conseguir fermentar a xilose e produzir etanol, a levedura *Saccharomyces cerevisiae* tem sido engenheirada geneticamente, através da inserção de genes de outras espécies de microrganismos.

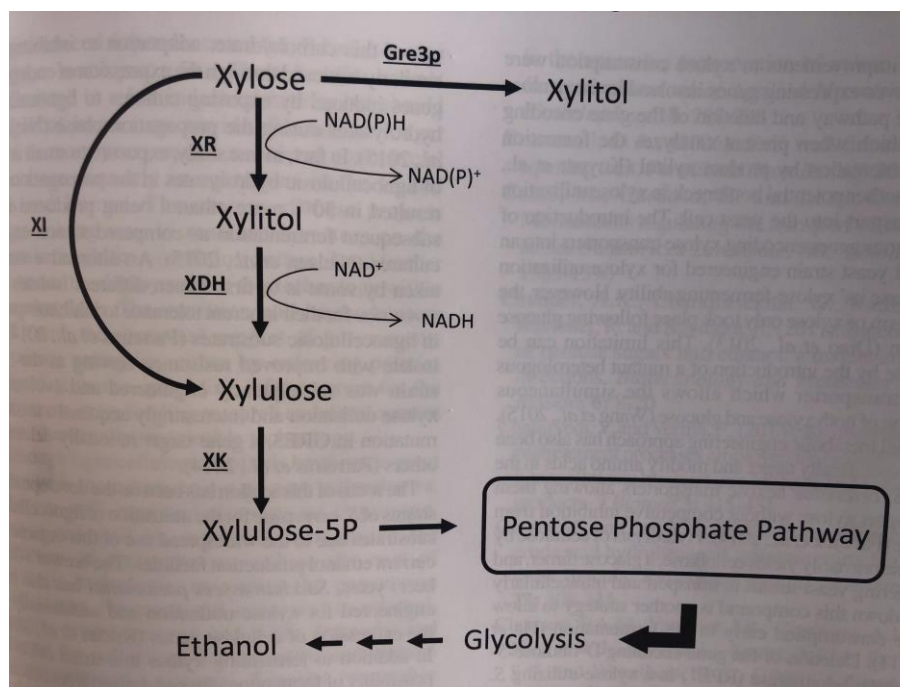


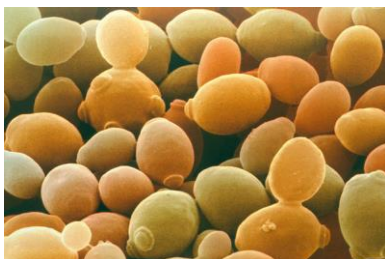
Figura 6 – Engenharia metabólica do metabolismo da xilose em *Saccharomyces cerevisiae*.

4.6 Microrganismos

- ✓ Somente dois microrganismos, a levedura *Saccharomyces cerevisiae* e a bactéria *Zymomonas mobilis* são considerados adequados para a produção comercial de etanol. Pelos seguintes motivos:

Ingledeu et al., 2009

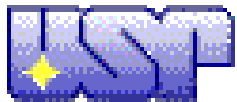
- ✓ **Tolerância ao etanol (acima de 15% v/v);**
- ✓ **Eficiência de conversão do açúcar em etanol (acima de 90 %);**
- ✓ **Alta produtividade de etanol (maior do que 2,5 g L⁻¹ h⁻¹);**
- ✓ **Robustez e menos propenso a contaminação bacteriana.**



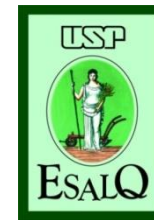
Saccharomyces cerevisiae



Zymomonas mobilis



2 Potencial de produção de etanol 2G na indústria de papel e celulose



- ✓ Potencial das principais fontes de material lignocelulósico para produção de etanol

MADEIRA

Rendimento em álcool = 280 a 350 l/ t seca

•Resíduos Sulfíticos das Fábricas de Papel

- ✓ 1 tonelada de madeira produz 6 m³ de lixívia que podem gerar de 48 a 60 litros de álcool.

Casca de eucalipto:

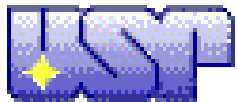
- ✓ 10 t/ha/ano → 180 litros de etanol/t (teóricamente)

BAGAÇO DE CANA



Excedente de bagaço por tonelada de cana: 20 a 120 kg

Palha da cana disponível por hectare colhido: 10 toneladas

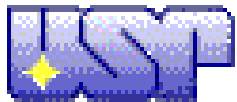


2 Potencial de produção de etanol 2G nas usinas de açúcar e álcool



✓ Composição do material lignocelulósico proveniente da cana-de-açúcar

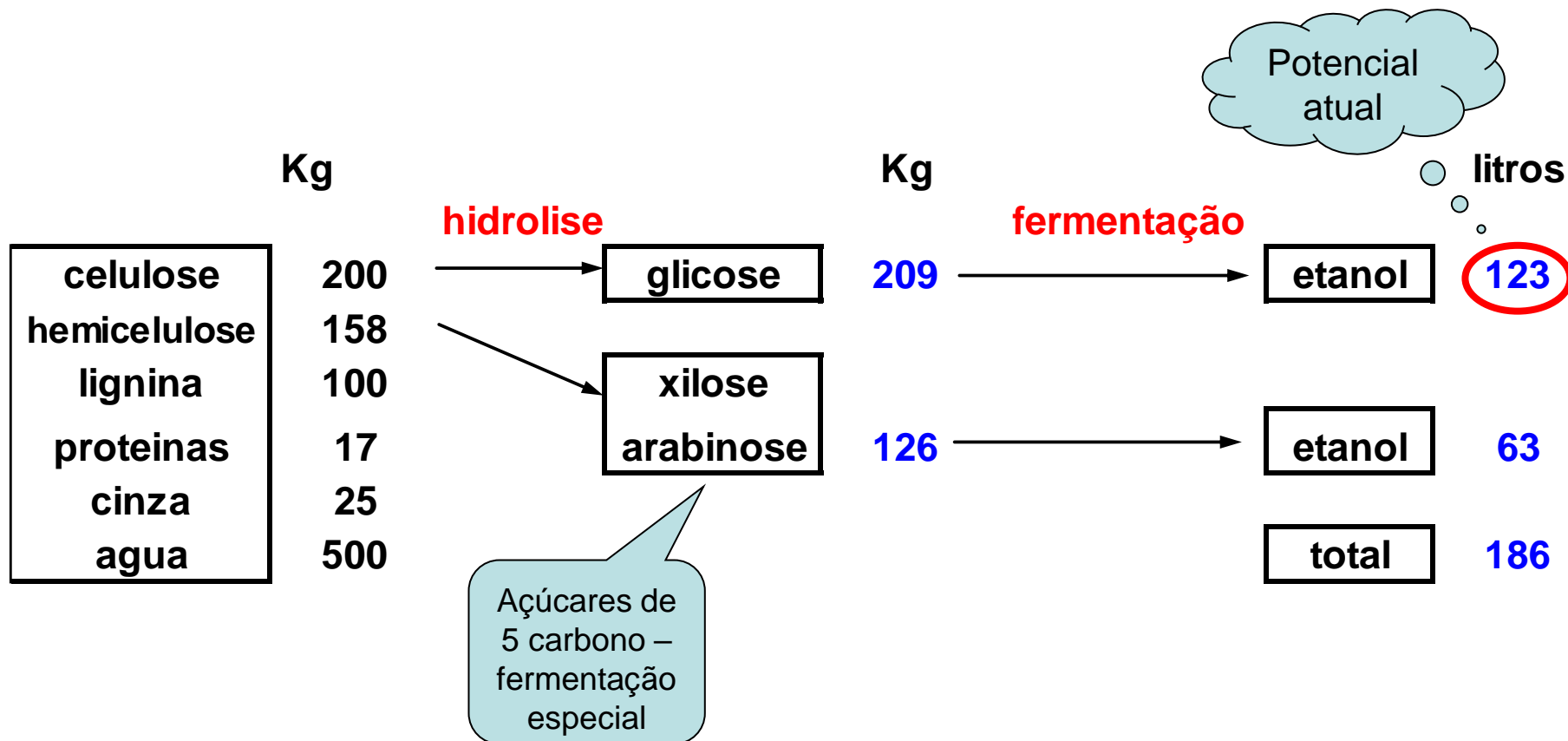
	BAGAÇO INTEGRAL	FIBRA	MEDULA
CELULOSE %	46,6	47,7	41,2
HEMICELULOSE %	25,2	25,0	26,0
LIGNINA %	20,7	19,5	21,7

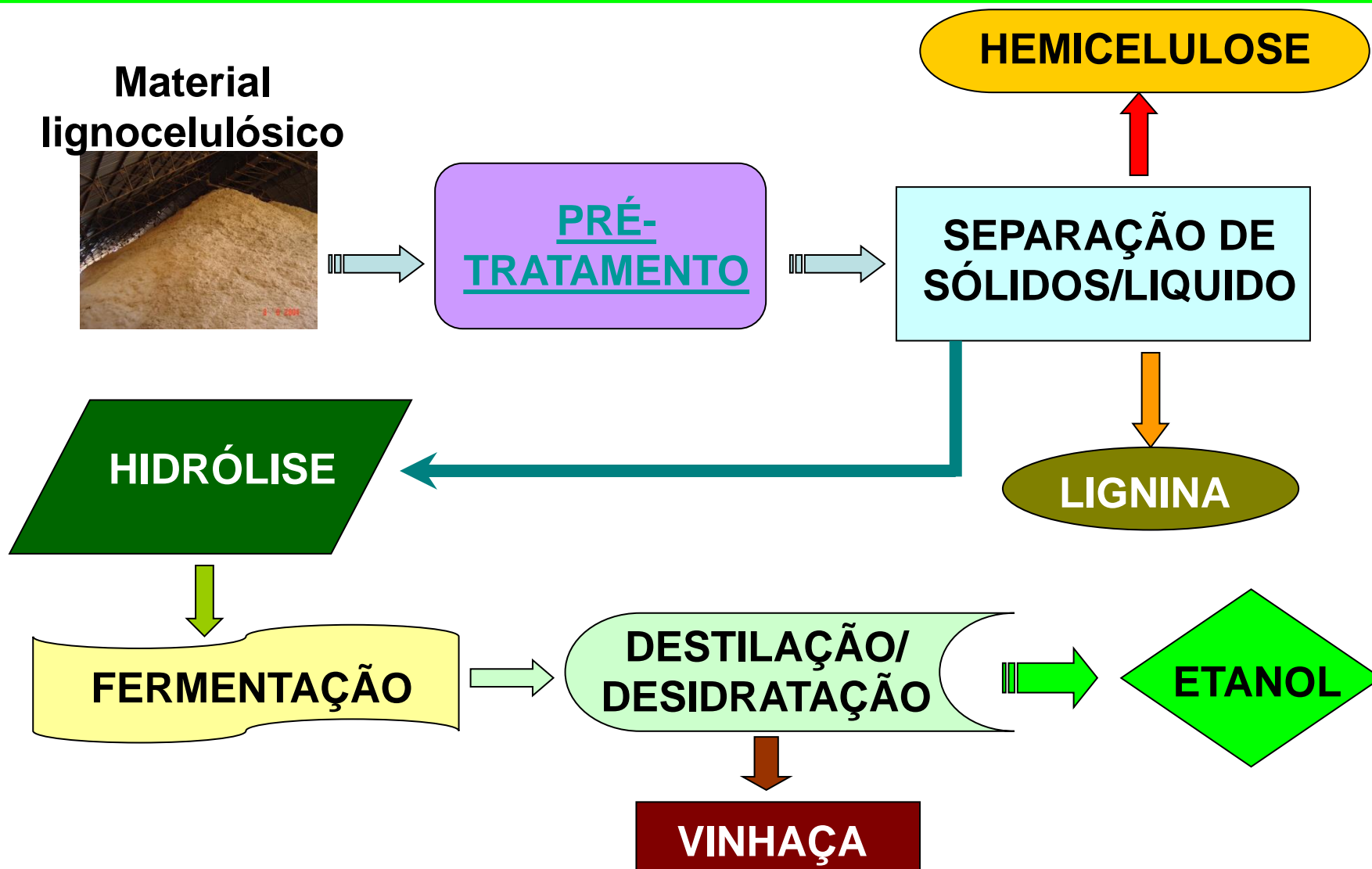


2 Potencial de produção de etanol 2G nas usinas de açúcar e álcool



Potencial de conversão do Bagaço em etanol





3.1 PROCESSOS DE OBTENÇÃO ETANOL A PARTIR DE CELULOSE

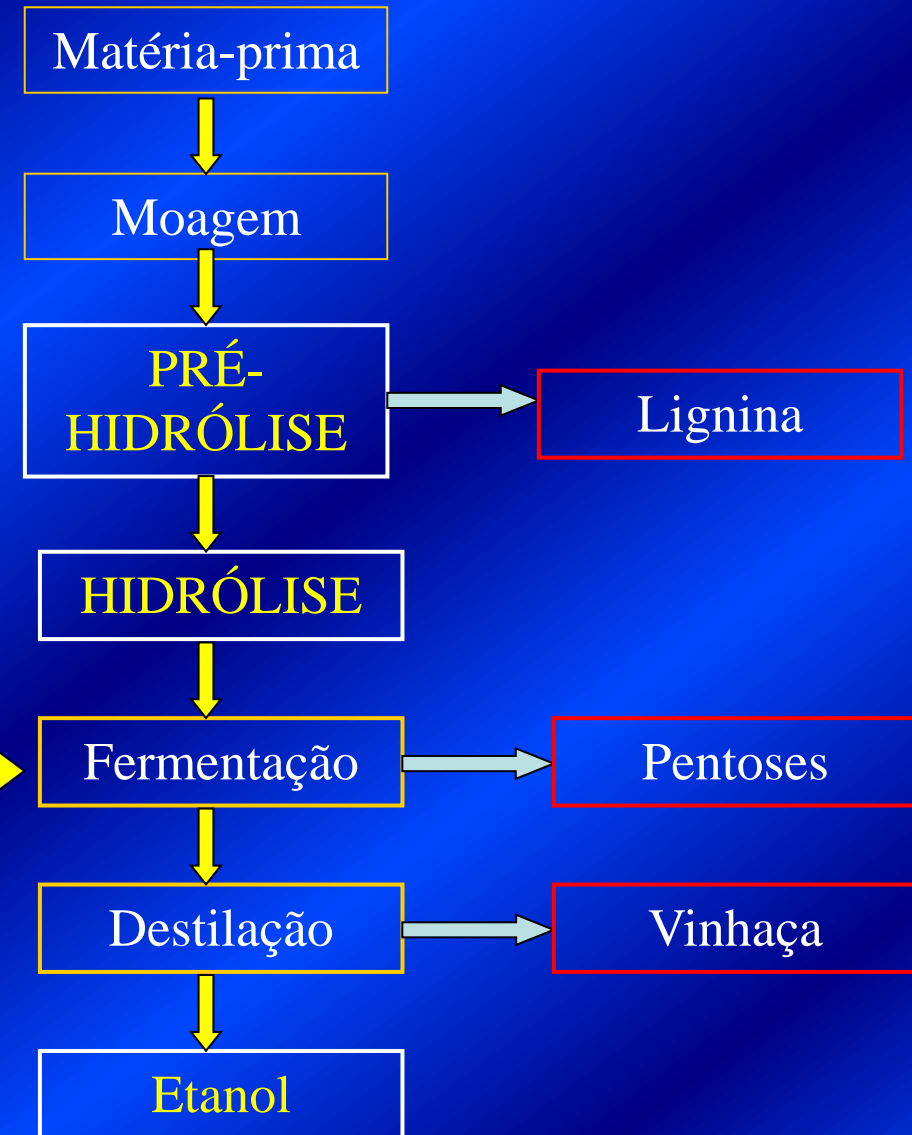
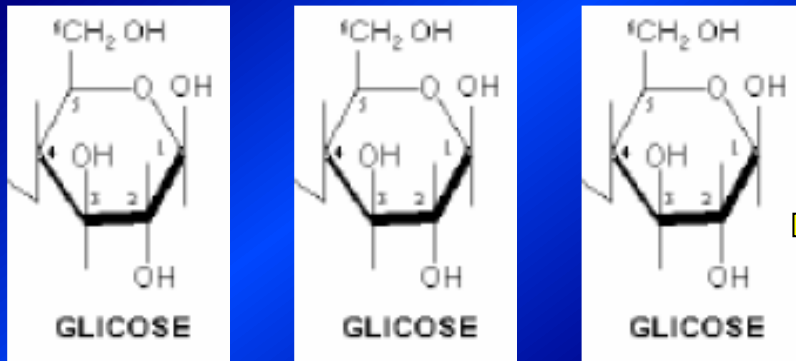
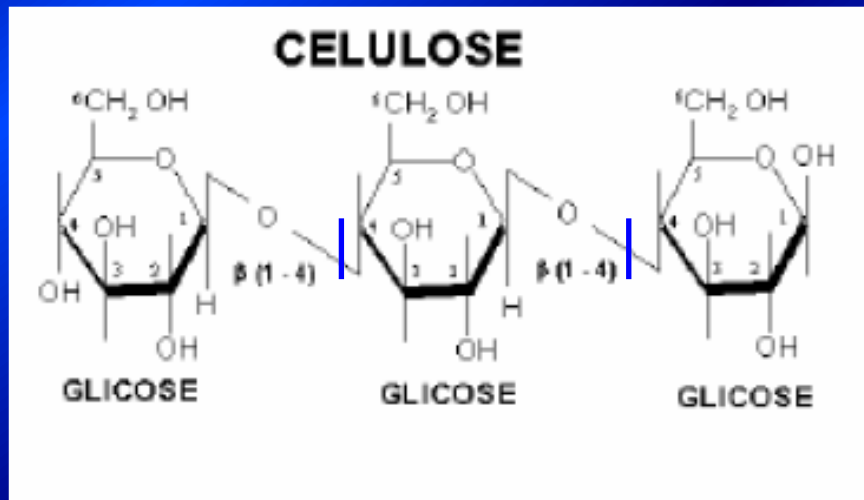


Figura n - Esquema geral do processo de fabricação de álcool a partir de material celulósico

PROCESSOS PARA CONVETER BIOMASSA EM ETANOL

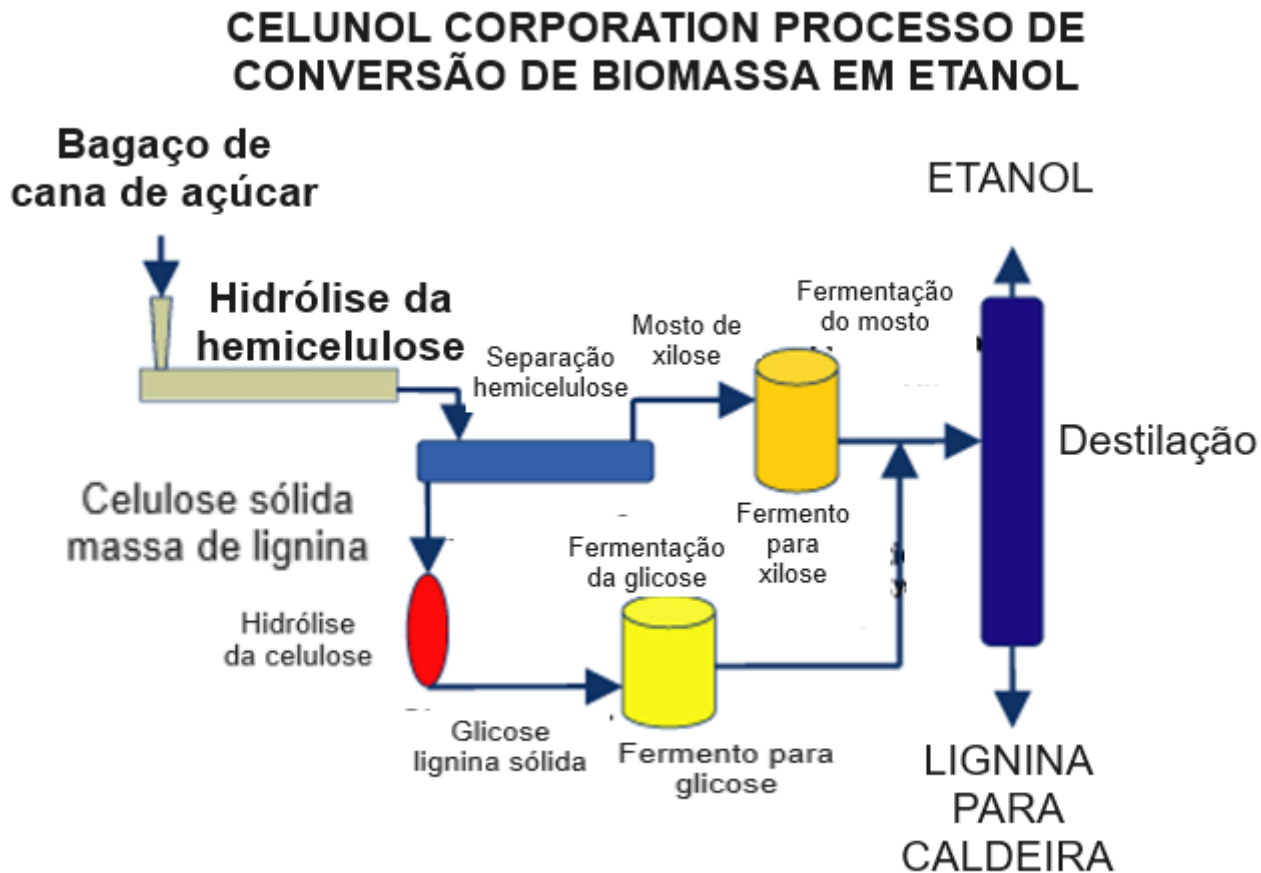


Figura 9 - Esquema geral do processo de produção de etanol a partir de material celulósico, utilizando açúcares de 5 carbonos.

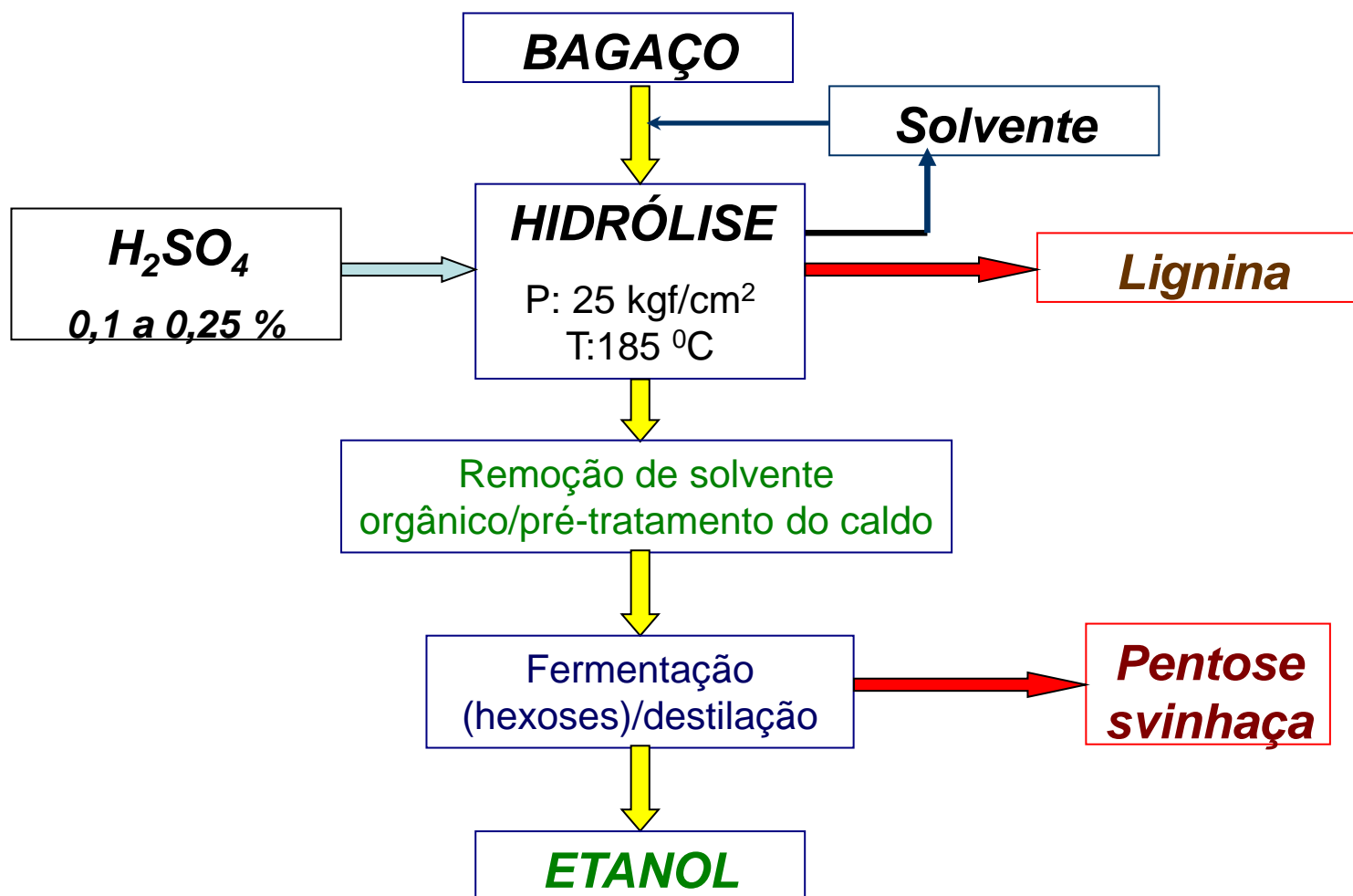
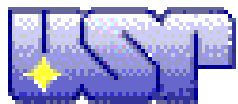


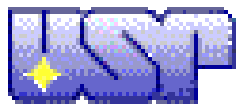
Figura 10 – Processo DHR (Dedini Hidrólise Rápida)



Plantas comerciais de produção de etanol 2G anunciadas no mundo



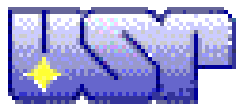
Empresas	Localização	Matérias primas	Rota Tecnológica	Capacidade (milhões de litros por ano)
Abengoa	Hugoton, Kansas, USA	Resíduos agrícolas Culturas energéticas	Bioquímica	87
Chemtex	Crescentino, Itália	Palha de trigo Arundo donax	Bioquímica	75,7
DuPont	Nevada, Iowa, USA	Palha de milho	Bioquímica	94,6
Enerkem	Edmonton, Alberta, Canada	Resíduos sólidos urbanos	Termoquímica	37,85
Fiberight	Blairstown, Iowa, USA	Resíduos sólidos urbanos	Bioquímica	22,71
Granbio	São Miguel dos Campos, Alagoas, Brasil	Bagaço de cana de açúcar	Bioquímica	75,7
Ineos Bio	Vera Beach, Florida, USA	Resíduos sólidos urbanos	Bioquímica e termoquímica	30,28
Poet-Dsm	Emmetsburg, Iowa, USA	Palha de milho	Bioquímica	75,7
Quad County	Glava, Iowa, USA	Fibra do grão de milho	Bioquímica	7,57
Raízen	Piracicaba, SP, Brasil	Bagaço de cana	Bioquímica	40



Plantas comerciais de produção de etanol 2G no Brasil



Figura 11 – Planta comercial de produção de etanol 2G da Raizen em Piracicaba.

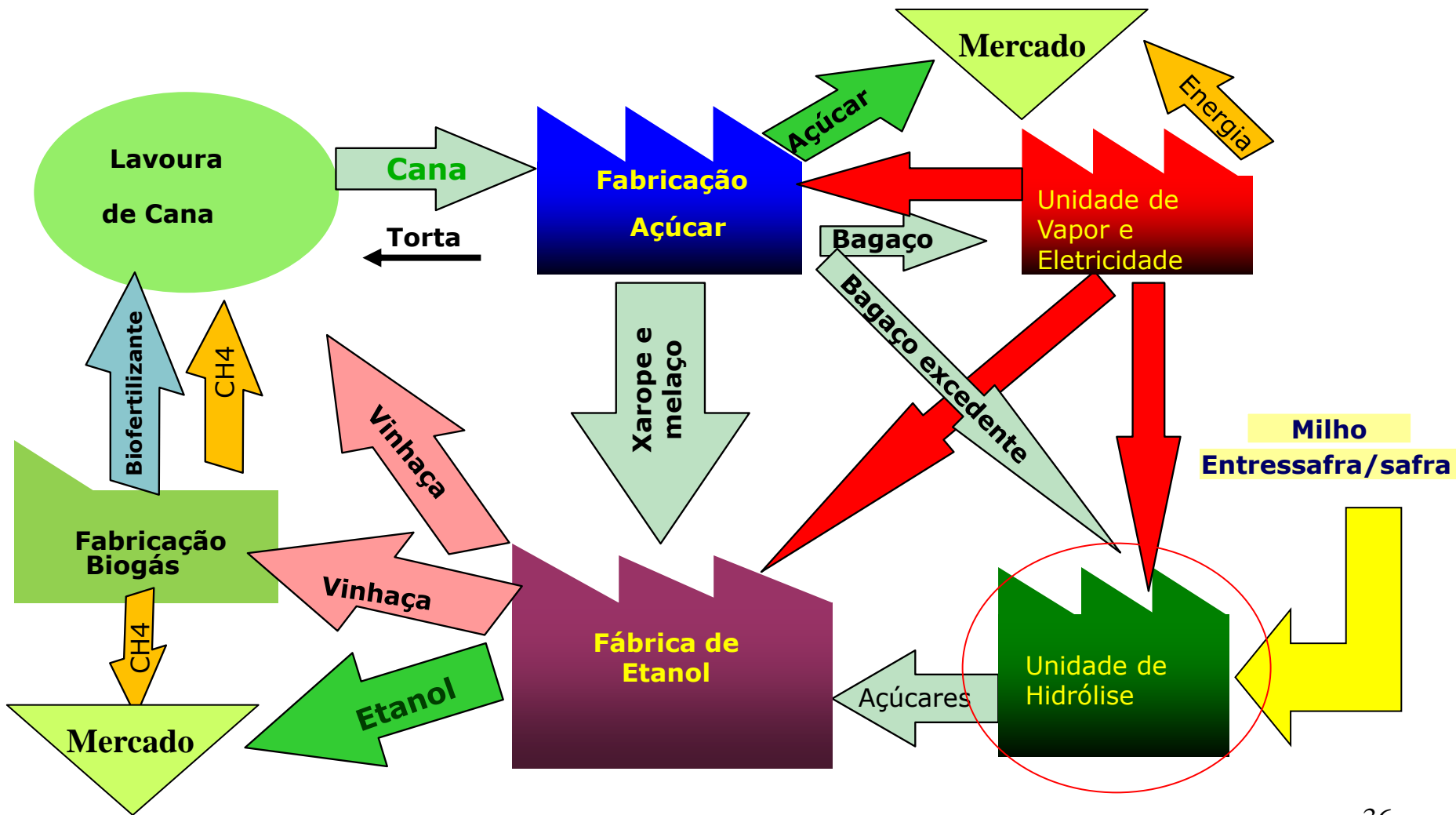


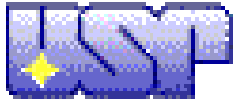
Plantas comerciais de produção de etanol 2G no Brasil



Etanol 2G Raizen

- ✓ 1ª Planta de etanol 2G: Raizen de Piracicaba (Usina Costa Pinto), 2014-2015: Capacidade instalada de 40 milhões de litros por anos.
- ✓ 2ª Planta de etanol 2G: Raizen Bioenergia Bonfim, município de Guariba/SP, 2023-2024, capacidade instalada de 82 milhões de litros por ano. É considerada a maior usina de **etanol** 2G do mundo.
- ✓ 3ª Planta de etanol 2G: Raizen Bioenergia Univalem, município de Valparaíso/SP, capacidade instalada de 82 milhões de litros por ano
- ✓ 4ª Planta de etanol 2G: Raizen Usina da Barra, município de Barra Bonita/SP, capacidade instalada de 82 milhões de litros por ano.





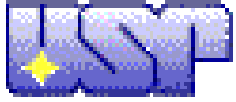
6 Considerações finais



- ✓ Os materiais lignocelulósicos podem ser utilizados para a produção de álcool. Contudo, precisam ser submetidos a um processo de hidrólise;
- ✓ A hidrólise pode ser por via ácida, química ou combinada;
- ✓ O preparo do mosto de fontes celulósicas para a fermentação alcoólica envolve duas etapas a mais do que o mosto obtido a partir de caldo de cana. Isto explica porque o maior custo de produção do álcool obtido a partir dessas fontes.
- ✓ Atualmente, na produção de etanol a partir de material lignocelulósico o custo é alto e o produto precisa ser destinado para mercados especializados;

7. Referências

1. INGLEDEW, W.M., KELSALL, D.R., AUSTIN, G.D., KLUHSPEIS, C. The Alcohol Textbook. 5a Ed. , Nottingham: Nottingham University press, 2009. 541p
2. <http://www.usda.gov>
3. GOLDEMBERG, J.; NIGRO, F.E.B.; COELHO, S. T. *Bioenergia no Estado de São Paulo: situação atual, perspectivas, barreiras e propostas.* São Paulo : Imprensa Oficial do Estado de São Paulo, 2008. 152p
4. PERRY, R. Perry s chemical engineer s handbook (8^a ED.). New York, McGraw-Hill, 2007. 2400p



AGRADECIMENTOS



MUITO OBRIGADO PELA ATENÇÃO!

Prof. Antonio Sampaio Baptista