

ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO: definição e perspectivas

Juliana Ferreira

Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) – Campus São
José do Rio Preto – SP

RESUMO

Devido às constantes crises no fornecimento de petróleo, bem como à possibilidade de sua escassez, à instabilidade dos preços e, principalmente, aos efeitos negativos ao meio ambiente, aumentou, nos últimos anos, o interesse por fontes alternativas de energia. A possibilidade de produzir etanol a partir de resíduos lignocelulósicos é um grande atrativo para os pesquisadores, pois dificuldades, como a necessidade de aumentar a área plantada para incremento da produção, competição direta com a produção de alimentos e alto custo de matéria-prima, deixam de existir. Diante disso, esse artigo teve como objetivo fazer uma revisão sobre a produção de etanol de segunda geração, proporcionando uma visão geral sobre esse tema que está em constante crescimento, e que dentro de alguns anos poderá tornar-se mais uma fonte de produção de biocombustíveis.

PALAVRAS-CHAVE: Etanol; Resíduos; Pré-tratamento; Biomassa lignocelulósica.

INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis tem sido objeto de grande, e crescente, interesse nos últimos anos, uma vez que seu uso contribui para reduzir a emissão de gases ligados ao efeito estufa e, portanto, para a mitigação do aquecimento global. Além disso, os biocombustíveis poderiam, teoricamente, constituir uma das alternativas ao petróleo, cuja oferta mundial deverá sofrer consideráveis restrições em um futuro previsível.

O termo biocombustível refere-se a combustíveis líquidos ou gasosos com aplicação no setor de transporte e predominantemente produzidos de biomassa. Dentre os principais combustíveis produzidos a partir destes recursos naturais, pode-se destacar o etanol.

Os biocombustíveis, no entanto, enfrentam uma limitação fundamental na sua produção: originam-se, em geral, de plantas que exigem áreas de cultivo extensas. Para amenizar esse problema, têm se desenvolvido processos biotecnológicos que permitam a utilização de biomassas residuais de composição lignocelulósica, abundantemente geradas nos setores agrícolas e florestais.

O Brasil destaca-se como um dos maiores produtores agrícolas do mundo e, em consequência disto, é capaz de gerar grandes quantidades de resíduos

agroindustriais. Dentre os possíveis usos desses resíduos (cascas, folhas e palhas), pode-se destacar sua aplicação como biomassa para a produção de Bioetanol de segunda geração.

A produção de etanol, com base na biomassa lignocelulósica, utiliza processos químicos (empregando ácidos) ou da biotecnologia moderna (empregando enzimas), para a quebra de moléculas de celulose e liberação de açúcares, para então produzir o etanol, por meio de processos fermentativos alcoólicos da biotecnologia convencional. Dentro desse contexto, o objetivo desse artigo foi fazer uma revisão sucinta sobre a produção de Etanol de Segunda Geração.

1 REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 Etanol de Primeira Geração

A produção de biocombustíveis foi insignificante até o fim da década de 1970. De fato, o etanol era, até esse período, utilizado essencialmente como insumo para as indústrias de bebidas e alguns segmentos da indústria química, cabendo ressaltar que grande parte era proveniente do gás natural. A totalidade da produção mundial de etanol – quase todo destinado, como foi dito, a usos não energéticos – equivalia a menos de um milésimo da extração de petróleo (ROSA; GARCIA, 2009).

O panorama descrito mudou sensivelmente com a implantação pelo governo brasileiro, em 1975, do Programa Nacional do Álcool – Proálcool (ROSA; GARCIA, 2009). Em resposta às crises do petróleo nos anos 70 e 80, foram feitas diversas tentativas em todo o mundo para substituir derivados do petróleo por fontes renováveis. A única experiência de grande porte, com êxito, foi o uso energético da cana-de-açúcar, no Brasil. O Proálcool provocou o primeiro grande impacto no setor sucroalcooleiro Brasileiro, gerando a primeira grande onda transformista.

O Proálcool teve por objetivo criar uma fonte alternativa de combustível para veículos providos de motor a explosão com ciclo Otto, e fomentar a criação de emprego no Brasil. Este programa, apesar de suas falhas, injetou considerável soma de capital no setor, auxiliando o início do desenvolvimento tecnológico em todos os segmentos econômicos relacionados com a produção de álcool a partir da cana-de-açúcar, principalmente (SOARES; ROSSELL, 2007).

Em apenas dez anos o álcool já superava a gasolina como combustível automotivo, e reduzia o impacto na balança comercial de dezenas de bilhões de dólares. Isto exigiu transformações radicais do mercado consumidor, do setor produtivo e de logística para introduzir em todo o território um novo combustível líquido. Investimentos em desenvolvimento tecnológico aumentaram a produtividade agrícola e industrial. Melhorou, também, a eficiência de conversão do caldo da cana em álcool, que se aproxima dos limites teoricamente possíveis (HOLLANDA; ERBER, 2007).

Após um período de estagnação de cerca de 15 anos – motivada, essencialmente, pela queda dos preços do petróleo –, a produção mundial de etanol voltou a crescer acentuadamente. Um dos fatores que explicam esse crescimento foi, a partir de 2003, a introdução dos veículos com motor flexível no Brasil (ROSA; GARCIA, 2009).

Mais recentemente, a percepção do risco de catástrofes climáticas provocadas pelo aquecimento global implicou grande aumento na demanda por biocombustíveis. Tal aumento se manifesta, principalmente, pela introdução ou aumento de metas de utilização de combustíveis de origem orgânica em numerosos países (ROSA; GARCIA, 2009).

Ainda hoje, boa parte do etanol industrial é feita por meio da fermentação, embora também seja feita sinteticamente de fontes como o eteno, derivado do petróleo. O novo conceito de etanol (ou bioetanol) corresponde a sua fabricação utilizando como matéria-prima a biomassa lignocelulósica. Essas matérias-primas provenientes de sobras e resíduos de produtos naturais (como o sabugo e a palha do milho, o bagaço, as pontas e as palhas da cana-de-açúcar) emergem como fundamentais para a expressiva ampliação pretendida da produção de etanol, que hoje esbarraria em limitações para expansão da área plantada, seja por competir com a produção de alimentos, seja pelo nível de seus preços relativos frente ao petróleo e aos próprios alimentos (BASTOS, 2007).

1.2 Etanol de Segunda Geração

O mundo se depara, atualmente, com a perspectiva de um significativo aumento na demanda por etanol. Para evitar que haja o limite da oferta ou a competição pelo uso da terra para a geração de energia e produção de alimentos,

especialmente em locais que não dispõem de clima favorável ou extensão territorial para cultivo, torna-se necessário investir no desenvolvimento de tecnologias de segunda geração de produção de etanol. Essa nova geração representa uma alternativa para o uso energético da biomassa, apresentando vantagens ambientais e econômicas, por ser o etanol produzido a partir de lignocelulose, presente em resíduos de origem vegetal (PACHECO, 2011).

Os principais programas de pesquisa e desenvolvimento de bioetanol são conduzidos nos Estados Unidos e na Europa. E poderá ser expandido e produzido em quase todas as regiões do mundo, aproveitando a alta disponibilidade de resíduos orgânicos de diversas fontes (NOGUEIRA, 2008).

1.2.1 Matéria-prima lignocelulósica

Os materiais lignocelulósicos são formados por estruturas duras e fibrosas, compostas majoritariamente pelos polissacarídeos, celulose e hemicelulose (cerca de 70% da massa seca), entremeados por outra macromolécula formada por álcoois aromáticos, a lignina, aos quais se encontram unidos por ligações covalentes e de hidrogênio (LEE, 1997).

A fração celulósica (40%-60% da matéria seca) é um polímero linear de celobiose (dímero glicose-glicose), a posição das ligações e as pontes de hidrogênio adicionais, tornam o polímero rígido e difícil de ser quebrado (HAMELINCK et al., 2005). Sua hidrólise gera glicose, um açúcar de seis carbonos, cuja fermentação com *Saccharomyces cerevisiae* já é bem conhecida (NOGUEIRA, 2008).

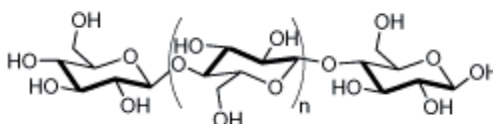


Figura 1 - Estrutura molecular da celulose.
Fonte: FERREIRA; ROCHA; SILVA, 2009.

Por sua vez, a fração hemicelulósica (15% - 45% do material lignocelulósico seco) consiste em cadeias ramificadas de açúcares, cujas unidades incluem principalmente aldopentoses, como xilose e arabinose, e aldohexoses, como glicose, manose e galactose. Esta macromolécula contém ainda, ácidos hexurônicos, como os ácidos β -D-glucurônico, D-4-O-metilglucurônico e β -D-galacturônico, e

deoxiexoses. A variedade de ligações e de ramificações, assim como a presença de diferentes unidades monoméricas, contribui para a complexidade da estrutura hemicelulósica e suas diferentes conformações (KOOTSTRA et al., 2009).

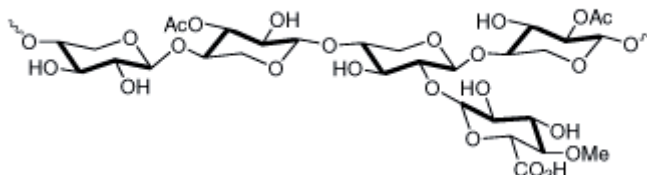


Figura 2 - Estrutura molecular da hemicelulose.
Fonte: FERREIRA; ROCHA; SILVA, 2009.

Já a estrutura bioquímica da fração de lignina (10%-25%) não está relacionada a moléculas simples de açúcar, não sendo pretendida, pois, para a produção de bioetanol por rotas fermentativas. Essa fração, no entanto, desempenha um papel fundamental para o sucesso da tecnologia de hidrólise. Apesar de ser possível produzir diversos produtos com base na lignina, atualmente o foco dos estudos tem se voltado para o uso desse material como fonte de energia para os processos, o que garantiria a auto-suficiência e, eventualmente, até a possibilidade de exportar alguma energia elétrica excedente (NOGUEIRA, 2008).

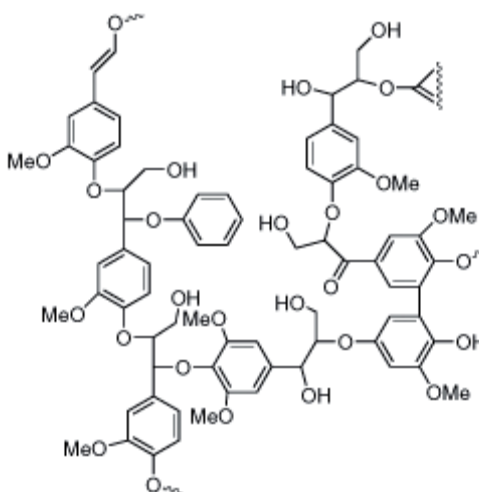


Figura 3 – Estrutura molecular da lignina.
Fonte: FERREIRA; ROCHA; SILVA, 2009.

A forma e o tamanho da parede celular dos materiais lignocelulósicos varia de espécie para espécie, apresentando composição química de acordo com a

biomassa analisada. Em geral, a celulose encontra-se em maiores proporções, seguida da hemicelulose e, por fim, da lignina. Mesmo presente em quantidades menores em relação à fração celulósica, a lignina confere limitação suficiente para retardar, ou mesmo impedir completamente o processo de sacarificação, importante para a produção de bioetanol, o que ocasiona a necessidade de um pré-tratamento do material lignocelulósico (SILVA, 2012).

1.2.2 Hidrólise do material lignocelulósico

O processo de conversão da biomassa lignocelulósica em açúcares fermentáveis para a produção de etanol celulósico envolve quatro etapas: (I) pré-tratamento, para romper a estrutura cristalina da celulose (II) hidrólise enzimática, para hidrolisar os polissacarídeos em açúcares fermentescíveis; (III) fermentação, para converter os açúcares em etanol e a (IV) destilação, que visa à separação de componentes de uma mistura, de acordo com a volatilidade relativa dos componentes (SANTOS; COLODETTE; QUEIROZ, 2013).

Devido à natureza recalcitrante da biomassa, a hidrólise enzimática é muito lenta e é difícil atingir elevados rendimentos em açúcar se a biomassa não for previamente pré-tratada. O pré-tratamento é provavelmente a etapa mais crucial, uma vez que tem forte impacto em todas as outras etapas do processo, por exemplo, na hidrólise enzimática e na fermentação, em termos de digestibilidade da celulose e toxicidade da fermentação (GALBE; ZACCHI, 2007).

O objetivo principal do pré-tratamento é remover a lignina e a hemicelulose, reduzir a cristalinidade da celulose e aumentar a porosidade do material. Este processo deve melhorar também a formação de açúcares ou habilidade de formação futura de açúcares por hidrólise, evitar degradação ou perda de carboidratos, evitar a formação de co-produtos que sejam inibitórios para a hidrólise subsequente e a fermentação, aliado a viabilidade econômica (SAHA et al., 2005).

Vários métodos de pré-tratamentos têm sido propostos e desenvolvidos. Esses métodos podem ser classificados de diferentes formas, pré-tratamentos físicos, químicos, biológicos ou uma combinação destes no intuito de reduzir a recalcitrância da biomassa lignocelulósica (SUN; CHENG, 2002). Na Tabela 1 são apresentados alguns dos principais métodos utilizados.

Tabela 1 – Processos de pré-tratamento da biomassa para posterior hidrólise enzimática.

Pré-tratamento	Química	Descrição	Tempo de Reação	Custo
Físicos				
Explosão a vapor	Nenhuma	A biomassa triturada é tratada com vapor, seguido de uma rápida descompressão	1-10 min	-
Termoidrólise	Nenhuma	Utiliza água quente a alta pressão (pressões acima do ponto de saturação) para hidrolisar a hemicelulose	30 min	-
Químicos				
Hidrólise ácida	Ácido	Por meio do uso de ácidos sulfúrico, clorídrico, ou nítrico, concentrados ou diluídos	2-10 min	+
Hidrólise alcalina	Base	Pelo uso de bases, como hidróxidos de sódio ou cálcio	2 min	++
Organosolv	-	Uma mistura de um solvente orgânico (metanol, bioálcool e acetona, por exemplo) com um catalisador ácido (H ₂ SO ₄ , HCl) é usada para quebrar as ligações internas da lignina e da hemicelulose	40-60 min	
Biológicos	Nenhuma	Utilização de fungos para solubilizar a lignina. Geralmente, é utilizado em combinações com outros processos		
Combinados				
Explosão de vapor catalisada	-	Adição de H ₂ SO ₄ (ou SO ₄) ou CO ₂ na explosão de vapor pode aumentar a eficiência da hidrólise enzimática, diminuir a produção de compostos inibidores e promover uma remoção mais completa da hemicelulose	1 - 4 min	-
AFEX (<i>ammonia fiber explosion</i>)	Amônia	Exposição à amônia líquida a alta temperatura e pressão por um certo período de tempo, seguida de uma rápida descompressão		
Explosão de CO ₂	CO ₂	Similar à explosão de vapor		

O sinal + indica efeito vantajoso (menor custo).

Fonte: Elaborado com base em Hamelinck et al. (2005) e Nogueira (2008).

As principais tecnologias de pré-tratamento estão representadas junto aos pré-tratamentos químicos, incluindo pré-tratamentos ácidos, alcalinos ou oxidativos.

Neste tipo de processo, a maior parte dos pré-tratamentos difere nos tipos de química e mecanismos responsáveis pelas modificações estruturais e químicas da parede celular, que resultam numa acessibilidade melhorada da enzima, além de rendimentos maiores. Em pré-tratamentos catalisados por ácidos, a camada de hemiceluloses é hidrolisada, enquanto que nos pré-tratamentos catalisados por bases, parte da lignina é removida e a hemicelulose tem que ser hidrolisada pelo uso de hemicelulases. Uma das tecnologias de pré-tratamentos mais amplamente implementada é a explosão a vapor, que tem sido aplicada com sucesso a diversos tipos de biomassa celulósica (madeiras macias e duras, além de resíduos agrícolas). Esse processo pode ocorrer com ou sem a presença de catalisadores químicos (ácido sulfúrico, dióxido de enxofre, hidróxido de sódio e amônia) (SILVA, 2012).

A hidrólise enzimática é uma das rotas utilizadas para aumentar a eficiência do pré-tratamento. Enzimas tais como celulasas, sintetizadas por fungos e bactéria, trabalham em conjunto para degradar a celulose e outros polissacarídeos estruturais na biomassa.

Muitos fatores podem afetar a hidrólise enzimática da celulose, como por exemplo, a concentração de substrato, a atividade da celulase e as condições da reação (temperatura, pH, bem como outros parâmetros). Para melhorar o rendimento e a taxa de hidrólise, é necessário otimizar o processo e reforçar a atividade das celulasas (SUN; CHENG, 2002).

Essa etapa é considerada de grande potencialidade, uma vez que proporciona maiores rendimentos, é realizada sob pressão ambiente e temperaturas moderadas, (50-60°C), não forma subprodutos indesejáveis e ainda possibilita a utilização de técnicas avançadas de biotecnologia para sua otimização (RODRIGUES, 2009). No entanto, ainda enfrenta vários gargalos tecnológicos. O principal deles é o elevado custo das enzimas utilizadas no processo (RODRIGUES, 2009).

A hidrólise da celulose em seus monômeros constituintes é feita por um complexo de enzimas chamadas celulasas, que agem em sinergismo. Para a hidrólise enzimática, pelo menos três grupos de enzimas são necessários. As endoglicanases, que atacam regiões de baixa cristalinidade na fibra celulósica, as exoglicanases, que degradam ainda mais a molécula separando as unidades de celobiose e as β -glicosidades, que hidrolisam a celobiose para produzir glicose.

Como resultado da ação das enzimas na celulose, são obtidos glicose e celobiose. No entanto, conforme as concentrações desses monômeros no meio aumentam, as atividades das celulasas são inibidas. A celobiose é um inibidor mais forte do que a glicose, sendo interessante que ela seja rapidamente transformada em glicose pelas glicosidades. Como muitos complexos enzimáticos comerciais apresentam baixas concentrações de β -glicosidade, muitas vezes é indicado que se adicione β -glicosidade de outras fontes aos complexos enzimáticos para diminuir a concentração de celobiose no meio reacional e, conseqüentemente, a inibição (SUN; CHENG, 2002).

1.2.3 Fermentação do hidrolisado

A fermentação da glicose é um processo completamente estabelecido. Não existe microrganismo mais apropriado que a levedura *Sacharomyces cerevisiae*, que através de seu emprego intensivo em fermentação industrial, já passou por um processo de seleção natural, apresentando os melhores desempenhos em conversão de glicose a etanol, produtividade e tolerância alcoólica. Desde que os impactos negativos inibidores sejam controlados, a fermentação acontece sem maiores problemas (ROSSELL, 2006).

Entretanto, os açúcares liberados na hidrólise são compostos por uma mistura de hexoses e pentoses, e a conversão sustentável e economicamente eficiente da biomassa a etanol implica a utilização de linhagens microbianas capazes de fermentar, não somente glicose, mas todos os açúcares presentes em hidrolisados lignocelulósicos, tais como: D-xilose, L-arabinose, D-celobiose, galactose e manose, com alto rendimento e produtividade em etanol (HAHN-HÄGERDAL et al., 2007; BETTINGA; HAHN-HÄGERDAL; GORWA-GRAUSLUND, 2008; FUKUDA; KONDOB; TAMALAMPUDIA, 2009).

Poucos microrganismos possuem a capacidade fermentar pentose a etanol. Para isso, estudos estão sendo realizados para selecionar e melhorar leveduras que fermentam naturalmente as pentoses a etanol. Além disso, desenvolvimento de linhagens recombinantes de *S. cerevisiae*, seleção de bactérias termofílicas e mesofílicas são outros pontos importantes de estudo (HO et al., 1999).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O etanol de segunda geração pode ser considerado como a energia do futuro. Produzido a partir de coprodutos ou resíduos agrícolas, o etanol celulósico poderá incrementar a produção brasileira anual do biocombustível, sem a necessidade de aumentar a área cultivada de cana-de-açúcar, por exemplo, ou competir diretamente com a produção de alimentos. Essa tecnologia é a chave para tornar o etanol ainda mais competitivo e atender à crescente demanda por biocombustíveis.

REFERÊNCIAS

BASTOS, V. D. Etanol, alcoolquímica e biorrefinarias. Alcoolquímica. BNDES/Setorial. Rio de Janeiro, n. 25, p. 5-38, 2007. Disponível em: <<http://www.ambiente.sp.gov.br/wp-content/uploads/publicacoes/etanol/alcoolquimica.pdf>>. Acesso em: 02 set. 2014.

BETTINGA, M.; HAHN-HÄGERDAL, B.; GORWA-GRAUSLUND, M. F. Comparing the xylose reductase/xylytol dehydrogenase and xylose isomerase pathways in arabinose and xylose fermenting *Saccharomyces cerevisiae* strains. **Biotechnol Biofuels**. v. 1, p. 0-8, 2008.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, F. C. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, 2009.

FUKUDA, H.; KONDOB, A.; TAMALAMPUDIA, S. Bioenergy: sustainable fuels from biomass by yeast and fungal whole-cell. **Biochemical Engineering Journal**, v. 44, p.2–12, 2009.

GALBE, M.; ZACCHI, G. Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production. **Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology**, v. 108, p. 41-65, 2007.

HAHN-HÄGERDAL, B. et al. Towards industrial pentose-fermenting yeast strains. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 74, p. 937–53, 2007.

HAMELINCK, C.N., VAN HOOIJDONK, G., FAAIJ, A.P.C. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle-and long-term. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, p. 384–410, 2005.

HO, N. W. Y. et al. Successful design and development of genetically engineered *Sacharomyces* yeast for effective co-fermentation of glucose and xylose from cellulosic biomass to fuel ethanol. In: TSAO, G. T. **Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology**. v. 65, Berlin: Springer – Verlag, 1999. p. 163-192.

HOLLANDA, J. B.; ERBER, P. **Cana de açúcar**: Usando todo seu potencial energético, São Paulo: NAIPPE/USP, v. 5, p.20, 2007.

KOOTSTRA, A. M. J. et al. Optimization of the dilute maleic acid pretreatment of wheat straw. **Biotechnology for Biofuels**, v. 2, p. 1-14, 2009.

LEE, J. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. **Journal of Biotechnology**, v. 56, p. 1-24, 1997.

NOGUEIRA, L. A. H. **Bioálcool de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**, Banco Nacional de Desenvolvimento e Economia Social- BNDES e Centro de Gestão e Estudos Estratégicos - CGEE, Rio de Janeiro, 2008.

PACHECO, T. F. **Produção de Etanol: Primeira ou Segunda Geração?** Circular Técnica, n. 04., p. 1-06, 2011. Disponível em: <<http://www.bibliotecaflorestal.ufv.br/bitstream/handle/123456789/7349/Circular-tecnica-04.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 02 set. 2014.

RODRIGUES, M. F. A. Produção de etanol via hidrólise enzimática de bagaço. In: SIMPÓSIO BIOENERGIA: DESAFIOS E OPORTUNIDADES DE NEGÓCIOS, 1., São Paulo. **Documentos**: Apresentação - Produção de etanol via hidrólise enzimática de bagaço. São Paulo: Centro Nacional De Referência em Biomassa - CENBIO, 2009. Disponível em: <http://cenbio.iee.usp.br/download/documentos/seminbioenergia/filomenarodrigues_2608.pdf>. Acesso em: 30 set. 2014.

ROSA, S. E. S.; GARCIA, J. L. F. O etanol de segunda geração: limites e oportunidades. **Revista do BNDES**, v. 32, p. 117-156, 2009.

ROSSELL, C. E. **Fermentação do hidrolisado**. III Workshop Tecnológico sobre Hidrólise para Produção de Etanol, São Paulo, dez. 2006.

SAHA, C. B. I. et al. Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol, **Process Biochemistry**, n. 40, p. 3693–3700, 2005.

SANTOS, F.; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J. H. **Bioenergia & Biorrefinaria: Cana-de-Açúcar & Espécies Florestais**. Viçosa: Ed. da UFV, 2013.

SILVA, A. A. **Otimização do pré-tratamento ácido de torta de caroço de algodão e bagaço de malte com farinha de pupunha para produção de bioetanol de segunda geração**. 2012. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2012.

SOARES, P. A.; ROSSELL, C. E. V. O setor sucroalcooleiro e o domínio tecnológico. São Paulo: NAIPPE USP; 2007. Disponível em: <http://www.novacana.com/pdf/estudos/Livro_Naippe_Vol2.pdf>. Acesso em: 25 set. 2014.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 1-11, 2002.