



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ETANOL DE 2ª
GERAÇÃO UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA**

ANA CAROLINA RODRIGUES MONTES

Uberlândia – MG

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ETANOL DE 2ª GERAÇÃO UTILIZANDO BAGAÇO DE CANA

Ana Carolina Rodrigues Montes

Monografia de graduação apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como
parte dos requisitos necessários para a
aprovação na disciplina de Trabalho de
Conclusão de Curso do curso de Engenharia
Química

Uberlândia – MG

2017

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA MONOGRAFIA DA DISCIPLINA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE ANA CAROLINA RODRIGUES
MONTES APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM
05/12/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Larissa Nayhara Soares Santana Falleiros
Orientador (FEQ/UFU)

Prof. Eloízio Júlio Ribeiro
FEQ/UFU

Eng. MSc Felipe Santos Moreira
FEQ/UFU

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pelo apoio e paciência, aos meus amigos pela parceria, meu namorado Luís pelo companheirismo, minha orientadora Larissa pelos ensinamentos e à banca pelos conhecimentos.

EPÍGRAFE

Quando acordei hoje de manhã, eu sabia quem eu era, mas acho que já mudei muitas vezes
desde então.
Lewis Carroll

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	ii
LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS	iii
RESUMO	iv
INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	4
1.1.1 Objetivos específicos.....	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Cana-de-açúcar	5
2.1.1 Bagaço de Cana-de-açúcar	6
2.2 Materiais Lignocelulósicos	8
2.2.1 Celulose	9
2.2.2 Hemicelulose	10
2.2.3 Lignina.....	11
2.3 Produção de Etanol de Primeira Geração (1G).....	12
2.4 Produção de Etanol de Segunda Geração (2G).....	13
2.4.1 Pré-tratamento	14
2.4.2 Hidrólise Enzimática	20
2.4.3 Fermentação.....	24
2.4.4 Tratamento de Efluentes.....	25
2.4.5 O Etanol de Segunda Geração no Brasil	27
2.5 Cogeração	30
2.6 Impactos socioambientais	31
CONCLUSÃO.....	36
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Partes da cana-de-açúcar.	5
Figura 2.2 – Diferenças da cana-energia e da cana-comum (GRANBIO, 2017b).	6
Figura 2.3 – Condensação da glicose e formação da celobiose (REIS, 2017).	9
Figura 2.4 – Estrutura da celulose (ALVES, 2011).	10
Figura 2.5 – Ligações glicosídicas (REIS, 2017).	10
Figura 2.6 – Unidades monoméricas da lignina: a) p-hidroxifenila; b) guaicila; c) siringila (ALVES 2011).	11
Figura 2.7 – Estrutura hipotética da lignina (FERGEL; WEGENER, 1984).	12
Figura 2.8 – Diagrama da produção do etanol de primeira geração (própria autora).	13
Figura 2.9 - Esquema do efeito do pré-tratamento na estrutura dos materiais lignocelulósicos. Adaptado de MOSIER et al. (2005).	15
Figura 2.10 - Reações que ocorrem durante a hidrólise de materiais lignocelulósicos. Modificado de PALMQVIST; HAHN-HÄGERDAL, 2000b.	18
Figura 2.11 – Ação das enzimas na hidrólise enzimática (CARLI, 2011).	23
Figura 2.12 – Protótipo ETC (estrutura de tráfego controlado) (CTBE, 2014).	33
Figura 2.13 - Área colhida de cana-de-açúcar em 2015 por região (hectares). Elaborado a partir de informações da UNICADATA (UNICADATA, 2017).	34
Figura 2.14 – Evolução da área colhida de cana-de-açúcar no Brasil de 2005 a 2015. Elaborado a partir de informações da UNICADATA (UNICADATA, 2017).	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Produção de etanol no mundo no ano de 2016 (RFA, 2017).	2
Tabela 1.2 - Rendimento do etanol a partir de 1 hectare plantado (MANOCHIO, 2014).	2
Tabela 2.1 – Composição química do bagaço de cana (SANTOS, 2012).....	7
Tabela 2.2 – Resultados da caracterização do bagaço (CHAVES et al., 2014).	8
Tabela 2.3 – Composição de algumas biomassas (HAMELINCK, 2005a)	9
Tabela 2.4 – Processos físicos, químicos e combinados de pré-tratamento da biomassa (ROSA; GARCIA, 2009).	15
Tabela 2.5 – Estudos de pré-tratamentos do bagaço de cana por explosão a vapor. Modificado de PITARELO (2013).	17
Tabela 2.6 – Compostos hidrolisados antes e depois dos tratamentos de carvão ativado e resinas de troca iônica (SOLENZAL, 2006).	20
Tabela 2.7 – Comparação entre hidrólise enzimática e hidrólise com ácido diluído (CARLI, 2011).....	21
Tabela 2.8 – Cenários de produção de etanol (DIAS et al., 2011).	29
Tabela 2.9 – Simulações e análises econômicas dos cenários estabelecidos (DIAS et al., 2011).....	30

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

1G	Etanol de Primeira Geração
2G	Etanol de Segunda Geração
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Afex	Ammonia Fiber Explosion
AH	Autohidrólise
Apex Brasil	Agência Brasileira de Promoção de Exportações e Investimento
AR	Açúcares Redutores
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
CIMA	Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool
CSTR	Stirred-tank Reactor
CTBE	Laboratório de Ciência e Tecnologia do Bioetanol
CTC	Centro de Tecnologia Canavieira
DHR	Dedini Hidrólise Rápida
ENN	Extrato não nitrogenado
ETC	Estrutura de Tráfego Controlado
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
EUA	Estados Unidos da América
GPS	Sistema de posicionamento global
HMF	5-hidroximetil furfural
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
NBR	Norma Brasileira
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
ORPLANA	Organização de Plantadores de Cana da Região Centro-Sul do Brasil
Proálcool	Programa Nacional do Alcool
PSSF	Pre-Saccharification prior to Simultaneous Saccharification and Fermentation
RFA	Renewable Fuels Association
SHF	Separate Hydrolysis and Fermentation
SSF	Simultaneous Saccharification and Fermentation
EU	União Europeia
UNICA	União da Indústria da Cana-de-açúcar
UV	Ultravioleta

RESUMO

O Brasil é o maior produtor de etanol da cana-de-açúcar do mundo, e na produção de etanol em geral é o segundo maior, atrás apenas dos Estados Unidos. Na produção de etanol da cana-de-açúcar, é o maior produtor. Em 2016, a produção de etanol no Brasil atingiu 27,61 bilhões de litros. O etanol de segunda geração (2G) surge como uma alternativa mais renovável e sustentável que tem a capacidade de aumentar a produção sem a necessidade de aumentar a área cultivada. Os coprodutos da cana, a palha e o bagaço, apresentam dois terços da energia da planta, então é importante que esse potencial energético seja estudado. O 2G pode ser uma fonte de crescimento econômico e de energia, podendo alavancar a responsabilidade ambiental do país. Os biocombustíveis de segunda geração são produzidos a partir da biomassa lignocelulósica, como o bagaço de cana estudado, que é composta basicamente de celulose, hemicelulose e lignina. Suas etapas são, resumidamente, pré-tratamento da biomassa, hidrólise, concentração, fermentação, separação, purificação e tratamento de efluentes. Para os pré-tratamentos, por exemplo, os que se destacam são a explosão a vapor e a hidrólise ácida, e na hidrólise enzimática, a enzima mais utilizada é a *Sacharomices cerevisiae*, que possui melhores desempenhos em relação à conversão da glicose em etanol, produtividade e tolerância alcoólica. No tratamento de efluentes, uma alternativa interessante é a produção de biogás, que também é uma fonte de energia e pode ser produzido como subproduto e vendido. O processo tecnológico precisa de melhorias de desempenho em suas etapas para que conversões mais altas e menores custos sejam atingidos e os investimentos são altos para que isso ocorra, porém muito já foi desenvolvido e descoberto no assunto.

PALAVRAS-CHAVE: etanol, 2G, bagaço, biomassa, energia

INTRODUÇÃO

O etanol surgiu para ser utilizado como combustível no Brasil nos anos de 1920, mas só após o programa Proálcool (Programa Nacional do Álcool) em 1975 que sua produção e comercialização foram alavancadas. Este programa permitiu que o setor privado investisse no aumento desse segmento, já que o petróleo produzido era mais de 80% para exportação e ainda havia a preocupação da segurança energética (LEITE, 2007). A indústria de etanol também sempre esteve ligada à elevada geração de empregos no campo, empregando uma parcela da população considerada mão de obra barata e não especializada.

Já em torno de 1980, os preços internacionais do petróleo caíram, a produção aumentou e o governo interferiu mais uma vez e desmotivou a produção de etanol, o que fez encerrar a fase de expansão do Proálcool. O subsídio do álcool foi retirado em 1986 pelo Governo Federal, o que fez com que a agroindústria canavieira priorizasse a fabricação de açúcar e sua exportação (LEITE, 2007).

O programa continuou devido a alguns fatores, dentre eles a obrigatoriedade do uso do álcool anidro na mistura com a gasolina (o percentual obrigatório de etanol anidro combustível na gasolina comum é de 27%, conforme Portaria Nº 75, de 5 de março de 2015, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e Resolução Nº 1, de 4 de março de 2015, do Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool (CIMA)), carros exclusivamente movidos à álcool hidratado e a sua presença em 90% dos postos existentes no país. A produção e o consumo do etanol começaram a crescer novamente quando os veículos flexíveis ao combustível foram inseridos no mercado em 2003 (LEITE, 2007).

Nos anos 90 o governo transferiu para a iniciativa privada as decisões sobre produção e comercialização do setor, o que ocasionou um aumento da produção até os dias de hoje. Dados preliminares, com base nas entregas dos leilões promovidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), mostram que a produção de biodiesel, em novembro de 2016, foi de 310 mil m³ (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2016).

A grande diferença do mercado da atualidade e da época do Proálcool é o estímulo da transformação do etanol em uma *commodity*, adesão e altos investimentos de outros países aos biocombustíveis, redefinição da matriz energética, competição do uso da terra para outros fins e um ambiente de livre mercado (NYKO et al., 2010). Além disso, ainda se soma o uso do bagaço de cana para o fornecimento de energia elétrica, proveniente da busca por alternativas de energias renováveis.

Enquanto o preço do petróleo tende a crescer devido a sua disponibilidade limitada e sua crescente demanda, o setor sucroalcooleiro passa a apresentar ganhos em produtividade. Isto ocorre devido a pesquisas e desenvolvimento de tecnologia, tornando o Brasil uma referência no segmento (NYKO et al., 2010).

O Brasil é o segundo maior produtor de etanol do mundo, atrás apenas dos Estados Unidos, como pode ser visto na Tabela 1.1 com os dados de RFA (*Renewable Fuels Association*), já que a demanda pelo etanol cresce também no mercado internacional.

Tabela 1.1 – Produção de etanol no mundo no ano de 2016 (RFA, 2017).

Região	Milhões de litros
Estados Unidos	58.026,55
Brasil	27.614,57
União Europeia	5.212,51
China	3.198,67
Canadá	1.650,44
Tailândia	1.218,90
Argentina	999,35
Índia	851,72
Resto do mundo	1.854,85

É também o maior produtor de etanol proveniente da cana-de-açúcar e é também um pioneiro no uso de etanol como combustível para motores. Como pode ser visto na Tabela 1.1 em 2016 a produção brasileira de etanol atingiu 27,61 bilhões de litros (7,295 bilhões de galões). A maior parte desta produção é absorvida pelo mercado doméstico, onde é vendido como combustível com etanol puro ou misturado com gasolina (UNICA e APEXBRASIL, 2017).

Tendo em vista a situação climática e condições gerais da produção, a produtividade do etanol a partir da cana-de-açúcar no Brasil é quase o dobro do etanol de milho dos Estados Unidos, como pode ser visto na Tabela 1.2. O combustível se tornou grande aposta brasileira devido à busca por energias renováveis menos agressivas ao ambiente e à saúde.

Tabela 1.2 - Rendimento do etanol a partir de 1 hectare plantado (MANOCHIO, 2014).

Matéria Prima	Rendimento (L/ha)
Cana-de-açúcar	5.400,00 - 10.800,00
Milho	3.450,00 - 4.600,00
Beterraba	5.000,00 - 10.000,00

O etanol de segunda geração surge com o intuito de aumentar a produção sem a necessidade de aumentar a área cultivada, além de ser uma fonte mais renovável e sustentável, quando comparado aos combustíveis fósseis. A partir dos coprodutos da cana-de-açúcar (palha e bagaço, que correspondem a dois terços do potencial energético da matéria-prima), o biocombustível é gerado. Desta forma a cana e seus subprodutos podem ser mais aproveitados, a fabricação de etanol pode aumentar em até 50% e ainda pode ser feita na entressafra. O combustível produzido é mais limpo e toda a logística e armazenamento já estão implantados (RAÍZEN, 2017).

Parte dos motivos que contribuem para que o 2G avance no Brasil são as crises econômicas do país, que fazem com que aumente a busca por alternativas no setor energético. O 2G poderia alavancar a responsabilidade ambiental do país, ser uma fonte de crescimento econômico e de energia. Para que esse avanço ocorra, o processo tecnológico precisa de melhorias e os investimentos são altos para que isso aconteça. O preço do etanol só é economicamente interessante se não custar mais que 70% do preço da gasolina e se os centros de consumo forem localizados próximos aos locais de produção (XAVIER, 2007).

A extração do etanol da cana-de-açúcar brasileira existe desde a época da colonização dos portugueses. Este fato histórico demonstra que o país tem uma cultura de utilização do etanol, o que não acontece tão facilmente em países da União Europeia (UE) e Estados Unidos (EUA), por exemplo (KOHLHEPP, 2010).

Além disso, o custo da produção do etanol no Brasil é significativamente menor que o custo do etanol do milho dos Estados Unidos e do etanol da beterraba na Europa (MACEDO, 2005). Outra vantagem da cana-de-açúcar é o uso da palha e do bagaço na cogeração de energia e também produção de etanol. O milho e a beterraba, como todos os materiais celulósicos, possuem lignina, difícil de quebrar por causa da irregularidade da molécula, o que limita sua possibilidade de uso como matéria prima de etanol (CHAPPLE et al., 2007).

A pesquisa e produção de biomassa são importantíssimas para os EUA, havendo investimentos de empresas privadas e também apoio governamental, mas ao contrário do Brasil, o país não tem a melhor matéria-prima em questão de aproveitamento energético. Assim, seus investimentos são focados na diversificação de matérias-primas e procurar soluções adequadas às realidades regionais (KOHLHEPP, 2010).

Ainda de acordo com KOHLHEPP (2010), A UE também estimula o uso dos biocombustíveis, pretendendo substituir todos os combustíveis fósseis por fontes renováveis até 2020. Os investimentos também são oriundos de parcerias público-privadas. Estes visam,

principalmente, o desenvolvimento de enzimas de alto desempenho capazes de hidrolisar com alta eficiência as matérias-primas disponíveis e de interesse da UE e também a geração de leveduras que são resistentes e capazes de fermentar materiais lignocelulósicos de interesse.

O Brasil apresenta um orçamento menor que esses outros países mencionados e também uma menor capacidade de coordenar a aplicação de seus recursos. Apesar disso, não tem como desafio encontrar uma matéria-prima economicamente competitiva devido à produtividade da cana-de-açúcar (KOHLHEPP, 2010).

1.1 Objetivos

A proposta deste tema constitui-se em realizar uma revisão bibliográfica sobre os conceitos associados à produção de etanol a partir do bagaço de cana e avaliar o seu processo de obtenção com relação a método, custo e eficiência do processo, visando aplicação em escala industrial.

1.1.1 Objetivos específicos

- 1- Estudar o processo de produção do etanol de segunda geração (pré-tratamento, hidrólise enzimática e fermentação) evidenciando tecnologias mais utilizadas para o bagaço de cana em específico;
- 2- Estudar os materiais lignocelulósicos e analisar o destaque do bagaço entre eles;
- 3- Estudar a viabilidade, os custos e a competição da produção do etanol de segunda geração com a cogeração;
- 4- Estudar os impactos socioambientais.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cana-de-açúcar

Pertencente à família das angiospermas, *Poaceae*, a cana-de-açúcar tem sua origem no sudeste asiático e foi introduzida no Brasil na primeira década do século XIV pelos colonizadores portugueses. É perene, típica de países tropicais (OGATA, 2013), herbácea e possui colmo cilíndrico composto por nós (de onde saem as gemas) e entrenós, epiderme característica, raiz fasciculada e flores monóclinas. Suas folhas são alternas ou opostas e presas aos nós, têm nervuras paralelinérveas e largas bainhas e sua altura pode chegar a 140 centímetros de comprimento (SILVA, 2015). Na Figura 2.1 a seguir, podem ser observadas as partes da planta.

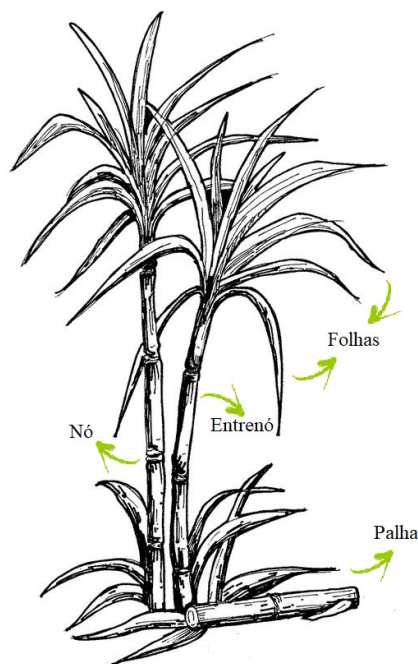


Figura 2.1 – Partes da cana-de-açúcar.

A cana-de-açúcar possui inúmeras aplicações, dentre elas forragem, alimentação animal e matéria-prima para a produção de melaço, aguardente, açúcar e etanol. Há alguns anos, a atenção está voltada para o uso da cana para a produção de energia. Ao ser processada, a cana é separada em caldo e bagaço. O caldo é usado para a produção de açúcar e etanol, enquanto o bagaço pode ser utilizado tanto para geração de calor e eletricidade para autossuficiência da usina ou para comercialização quanto para a produção de etanol de segunda geração (OGATA, 2013).

A cana-energia é uma variedade desenvolvida a partir do cruzamento genético de tipos ancestrais e híbridos comerciais de cana-de-açúcar. É mais robusta, possui mais fibras e potencial produtivo e pode ser plantada em áreas degradadas de pasto (GRANBIO, 2017a). Esta cana é ideal para a fabricação de biocombustíveis e bioquímicos de segunda geração e também para a geração de energia elétrica. A Figura 2.2 a seguir faz uma comparação da cana comum com a cana-energia quanto ao seu diâmetro e sua capacidade de produção. Além das qualidades já mencionadas, a cana-energia precisa de menos água e insumos para crescer (GRANBIO, 2017b).



Figura 2.2 – Diferenças da cana-energia e da cana-comum (GRANBIO, 2017b).

2.1.1 Bagaço de Cana-de-açúcar

Um dos subprodutos da indústria da cana, o bagaço é um resíduo lignocelulósico. Compõe aproximadamente 28% do peso da cana-de-açúcar e é composto de 44,6% de carbono, 44,5% de oxigênio, 5,8% de hidrogênio, 0,6% de nitrogênio, 0,1% de enxofre e 4,4% de outros elementos. Em base úmida, possui mais de 20% de hexoses e 10% de pentoses. Na Tabela 2.1 estão dispostos valores da composição química do bagaço mais detalhadamente (SANTOS, 2012).

Tabela 2.1 – Composição química do bagaço de cana (SANTOS, 2012).

Composição Química	(%)
Glicose	19,50
Xilose	10,50
Arabinose	1,50
Galactose	0,55
Lignina	9,91
Organossolúveis	2,70
Outros AR*	1,85
Cinzas	1,60
Umidade	50,00
Hexoses Totais	20,04
Pentoses Totais	12,00

*AR: açúcares redutores

Dadas essas informações, o bagaço é um dos materiais lignocelulósicos com maior potencial energético e maior concentração de produtos com elevado interesse comercial. Ainda, pode ser matéria-prima para a produção de etanol de segunda geração, considerando que é renovável, abundante (para cada tonelada de cana-de-açúcar podem ser gerados 280 kg de bagaço) e de baixo custo. Alternativamente, o bagaço ainda pode ser utilizado como insumo de ração animal, na fabricação de papel, fabricação de elementos estruturais e na cogeração (SANTOS, 2012; OGATA, 2013).

No trabalho de CHAVES et al. (2014) foram utilizados os seguintes procedimentos para a caracterização do bagaço de cana-de-açúcar: seleção granulométrica, determinação do teor de umidade, determinação do teor de cinzas e determinação do teor de matéria volátil. Antes que a caracterização iniciasse, o bagaço passou por um pré-tratamento para evitar contaminantes. O material foi exposto ao sol para retirar o excesso de umidade, foi lavado com água desmineralizada com o intuito de retirar materiais como açúcares, taninos, lignina e pedaços de palha e, por fim, seco em estufa a 70°C por 5 dias.

A seleção granulométrica foi feita selecionando a distribuição de partículas do bagaço entre 0,4 e 2,36 mm antes do pré-tratamento. Com peneiras TYLER em um vibrador, essa seleção pôde ser feita com a escolha das malhas necessárias. As utilizadas no trabalho foram as malhas de 8, 20 e 40, e partículas selecionadas foram as entre 20 e 40. Para a determinação do teor de umidade, que é a porcentagem de água na amostra, a matéria prima foi colocada em uma estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ e por 8 horas para que a água fosse retirada do

bagaço. Com o peso inicial do bagaço úmido e o final do bagaço seco e foi possível obter a umidade (CHAVES et al., 2014).

O teor de cinzas foi determinado por incineração simples com o aquecimento da amostra seca em mufla elétrica com temperaturas entre 500 e 600° (773K e 873K). O tempo de permanência foi de quatro horas em estufa ou até aparecer cinza clara, que indica ausência de matéria orgânica. Esta análise indica a riqueza da amostra em elementos minerais, e seu objetivo foi conhecer o extrato não nitrogenado (ENN) e/ou a matéria orgânica. As altas temperaturas provocam a decomposição dos compostos voláteis, transformando a matéria orgânica em CO₂ e água (CHAVES et al., 2014).

Por fim, a matéria volátil foi determinada pelo procedimento da ABNT NBR 8290. A 100°C, a amostra foi colocada em uma mufla para a retirada de sua umidade. Sobre a porta da mufla previamente aquecida a 980°C por 3 minutos, colocou-se o bagaço. Depois, colocou-se no centro da mufla durante 7 minutos com a porta fechada. Depois de resfriado, a massa pode ser medida e com a massa inicial e a final calcinada, pôde ser determinado o teor de matéria volátil (CHAVES et al., 2014).

Os resultados obtidos por CHAVES et al. (2014) estão apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Resultados da caracterização do bagaço (CHAVES et al., 2014).

Experimentos	Resultados
% Umidade	2,950 ± 0,530
Teor de Cinzas	2,760 ± 0,430
Teor de matéria volátil	96,260 ± 2,470

Os experimentos foram realizados em duplicata, então o resultado apresentado é a média dos dois obtidos pelo autor.

2.2 Materiais Lignocelulósicos

Podendo ser obtida de resíduos florestais, vegetais, industriais e urbanos, a biomassa (todo recurso renovável advindo da matéria orgânica) é uma fonte de energia. Vários estudos apontam o uso destes materiais como fonte energética para produção do etanol de segunda geração devido à sua alta disponibilidade (ALVES; MACRI, 2013).

É vista no mercado mundial como uma das principais alternativas para que a matriz energética se amplifique e é um caminho para a redução do uso dos combustíveis fósseis. A biomassa lignocelulósica é composta principalmente por celulose (38 a 48%), hemicelulose (20 a 25%) e lignina (20 a 28%) (REIS, 2017).

Na Tabela 2.3, estão dispostas algumas biomassas diferentes e suas respectivas composições médias de celulose, hemicelulose, lignina e outros.

Tabela 2.3 – Composição de algumas biomassas (HAMELINCK, 2005a)

Composição da biomassa (% base seca)				
	Eucalipto	Pinheiro	<i>Switch-grass</i> *	Bagaço
Celulose	49,5	44,5	32	37
Hemicelulose	13	22	25	28
Lignina	27,5	28	18	21
Outros	10	5,5	25	14

*Gramínea em estudo nos Estados Unidos

O pinheiro tem o maior teor de açúcar combinado, o que implica a maior produção potencial de etanol, e o bagaço está logo atrás. O teor de lignina para a maioria das matérias-primas é de cerca de 27%, mas as gramíneas contêm significativamente menos e, portanto, podem coproduzir menos eletricidade.

2.2.1 Celulose

A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n é o componente principal da parede celular dos vegetais, um polímero de cadeia longa que é composto de apenas um monômero, a glicose, e portanto recebe a denominação de homopolissacarídeo. Consiste em aproximadamente 50% da biomassa, sendo a matéria orgânica mais abundante da Terra (SANTOS, 2012). Essas moléculas de glicose são interligadas por ligações covalentes β-1,4, chamada ligações glicosídicas. Um dissacarídeo, chamado de celobiose, é formado quando suas moléculas de glicose são condensadas por essa ligação e é demonstrada na Figura 2.3.

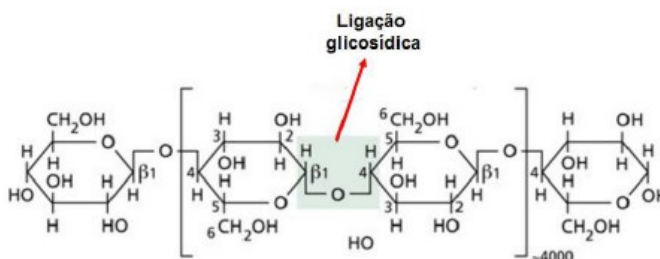


Figura 2.3 – Condensação da glicose e formação da celobiose (REIS, 2017).

A celulose também possui ligações de hidrogênio inter e intramoleculares que estabilizam suas regiões cristalinas (ordenadas) e amorfas (orientação aleatória), formando longas cadeias que dão origem às microfibrilas insolúveis, ilustradas na Figura 2.4 (REIS, 2017).

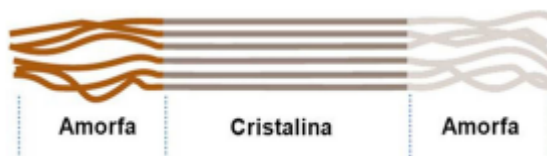


Figura 2.4 – Estrutura da celulose (ALVES, 2011).

Essas ligações são responsáveis pela manutenção das redes cristalinas e faz com que a celulose seja resistente a tratamentos químicos e biológicos (ALVES, 2011).

2.2.2 Hemicelulose

A hemicelulose é um heteropolissacarídeo de cadeia linear e ramificada, amorfa e de peso molecular baixo. É constituída, principalmente, de D-xilose, L-arabinose, D-galactose, D-manose e D-ácido glicurônico, sendo que a xilose está presente em maior quantidade e é seu principal constituinte. As principais ligações que unem esses açúcares são as glicosídicas β -1,4 em uma estrutura central de onde saem ramos laterais de outros compostos, como na Figura 2.5 (ALVES, 2011).

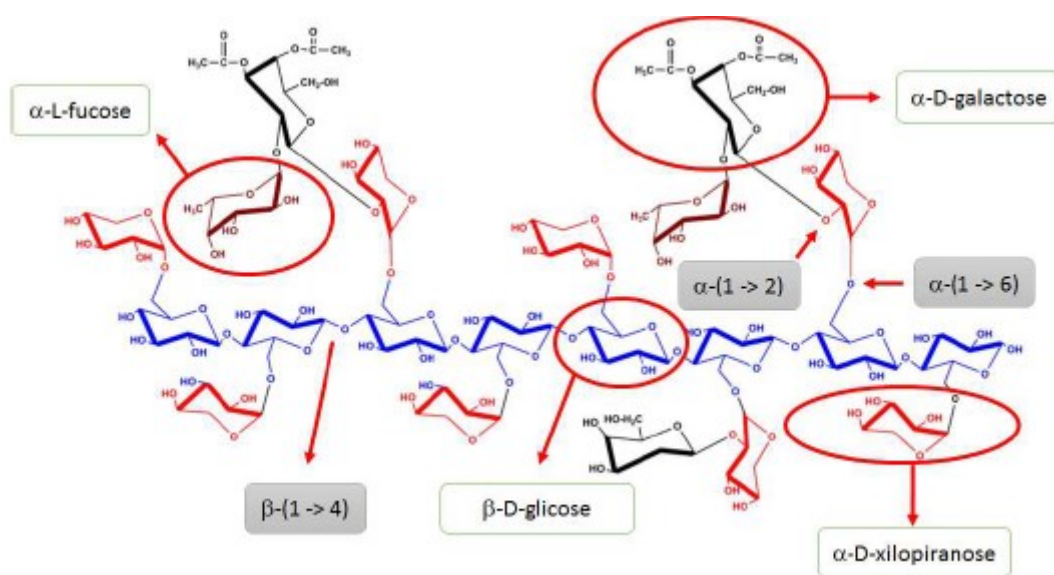


Figura 2.5 – Ligações glicosídicas (REIS, 2017).

A hemicelulose é disposta intercaladamente nas microfibrilas de celulose, o que confere flexibilidade e elasticidade a esse agregado e não permite que elas se toquem. É relativamente fácil de despolimerizar e solubilizar no pré-tratamento ácido da biomassa, com ou sem a ação enzimática devido ao seu arranjo fibroso amorfo. Além disso, é ligada através de ligações de hidrogênio com a celulose e através de ligações covalentes à lignina, o que faz essa última ligação ser mais forte e consistente. Soluções aquosas de hidróxido de sódio e hidróxido de potássio são eficientes na sua extração (REIS, 2017). Dentre os açúcares que formam as estruturas das hemiceluloses estão hexoses, ácidos hexurônicos e desoxiexoses (ALVES, 2011).

2.2.3 Lignina

Lignina é altamente ramificada, amorfa e é uma macromolécula tridimensional. Em gramíneas, como a cana-de-açúcar, sua formação envolve a polimerização de três tipos de unidades monoméricas (lignina H-G-S: p-hidroxifenila, guaicila e siringila), mostradas na Figura 2.6 a seguir (ALVES, 2011).

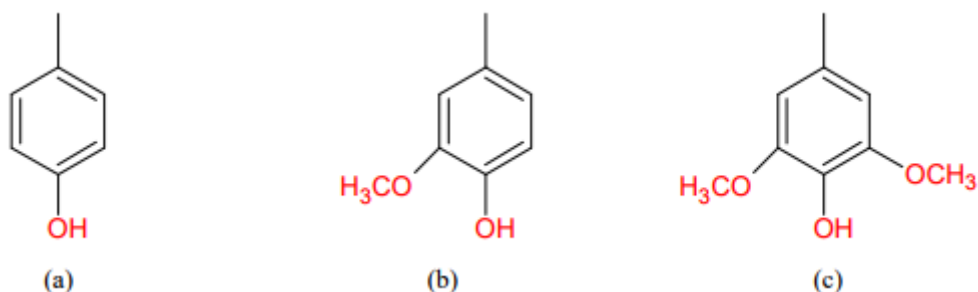


Figura 2.6 – Unidades monoméricas da lignina: a) p-hidroxifenila; b) guaicila; c) siringila (ALVES 2011).

A lignina é incorporada como último componente na parede celular, envolvendo as microfibras, o que faz com que enrijeça e fortaleça a parede, dando não só resistência mecânica (ALVES, 2011) como também protegendo a planta por aumentar a dificuldade de acesso dos microrganismos. Esta característica é a que dificulta a produção dos biocombustíveis, como o etanol de segunda geração, já que para a sua produção deve-se quebrar essas ligações e essa proteção feita pela lignina para ter o acesso da sua estrutura interna (REIS, 2017). A estrutura parcial hipotética da lignina é apresentada na Figura 2.

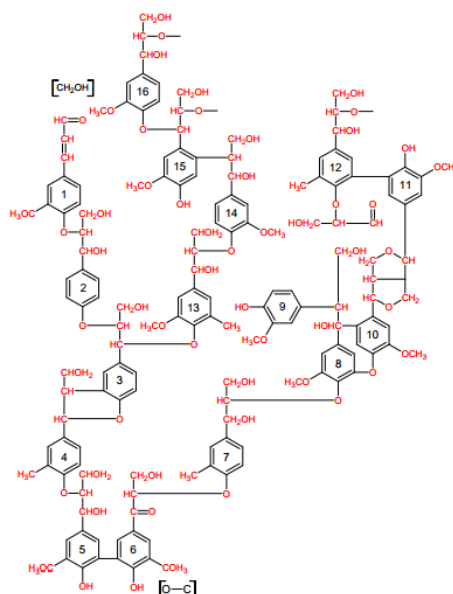


Figura 2.7 – Estrutura hipotética da lignina (FERGEL; WEGENER, 1984).

Frequentemente, os processos das indústrias de etanol 2G se diferem em como a lignina é extraída durante o pré-tratamento. Essa separação pode ser feita por meio da aplicação de condições alcalinas fortes (como por exemplo, hidróxido de sódio e sulfito de sódio com altas temperaturas), ácidos diluídos e concentrados, solventes orgânicos (organosolve) e líquidos iônicos (BACOVSKY et al., 2013).

2.3 Produção de Etanol de Primeira Geração (1G)

A produção do etanol é sazonal, ou seja, acontece de acordo com a época de colheita da cana-de-açúcar. A safra ocorre de maio a novembro na região Centro-Sul e de outubro a fevereiro na região Nordeste do país e tem em média 220 dias. Durante os outros quatro meses a fábrica fica parada, realizando manutenções em equipamentos, reformas, aumento de capacidade, remodelamento da fábrica e modernização (PELLEGRINI, 2009). A Figura 2.8 é um diagrama que representa as etapas da produção do etanol 1G.

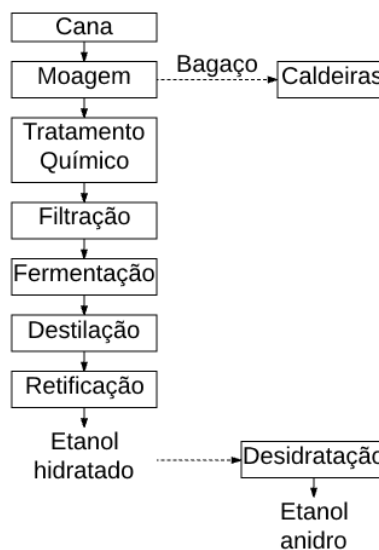


Figura 2.8 – Diagrama da produção do etanol de primeira geração (própria autora).

Na produção do etanol de primeira geração, inicialmente, a cana é colhida, limpa (utilizando água ou à seco) e enviada para as moendas para produzir o melaço, que consiste em uma solução de aproximadamente 40%, em massa, de sacarose. Cerca de 30% do produto original se transforma em bagaço, que pode ser utilizado para a produção de etanol de segunda geração ou cogeração. O caldo é então fermentado (produzindo o vinho) com a adição de leveduras e faz com que a sacarose se transforme em etanol (o mosto fermentado contém em torno de 10% de volume de etanol) (NOVA CANA, 2017a).

O etanol misturado ao vinho é destilado e a composição etanol-água chega a 96 e 4%, respectivamente, produzindo o etanol hidratado. Para obter o álcool anidro, a água deve ser removida, podendo ser utilizadas várias técnicas diferentes como a desidratação e a peneiração molecular. A graduação alcoólica do álcool anidro é de 99% e é misturado à gasolina como combustível (NOVA CANA, 2017a).

2.4 Produção de Etanol de Segunda Geração (2G)

Os biocombustíveis de segunda geração são produzidos a partir de biomassa lignocelulósica, que é composta basicamente de celulose, hemiceluloses e lignina (BALAT et al., 2008). As etapas são, basicamente, pré-tratamento da biomassa, hidrólise, concentração, fermentação, separação, purificação e tratamento de efluentes. A parte hemicelulósica é convertida, principalmente, em pentoses em condições suaves de processo e a hidrólise da celulose em glicose (que é facilmente fermentada em etanol) é mais difícil de ser realizada (RAO et al., 2006). A matéria-prima requer um pré-tratamento intenso para separar a lignina e

a hemicelulose da celulose promovendo solubilização ou a degradação, reduzindo sua cristalinidade e aumentando a porosidade do material e melhorando a acessibilidade da celulose ao ataque enzimático (KUO; LEE, 2009).

2.4.1 Pré-tratamento

A celulose e a hemicelulose são potenciais fontes de açúcares, podendo ser utilizadas na produção de biomoléculas por fermentação. Para isso, vários pré-tratamentos são avaliados em escala piloto e laboratorial para quebrar essas moléculas em seus respectivos monômeros (a celulose é um polímero de D-glicose e a hemicelulose é uma macromolécula rica em pentoses) (FERRAZ, 2010).

O pré-tratamento é necessário para alterar ou até mesmo remover impedimentos estruturais e de composição à hidrólise, com o objetivo de melhorar a taxa de hidrólise enzimática e aumentar o rendimento de açúcares fermentáveis a partir da celulose ou hemicelulose (MOSIER et al., 2005). Digestibilidade é a capacidade de hidrolisar o material lignocelulósico para a formação de glicose, principalmente, de microrganismos ou enzimas. O pré-tratamento aumentar a digestibilidade quer dizer que o grau de hidrólise do material tratado superou o do material *in natura* (SAAD, 2010).

Qualquer tipo de pré-tratamento deve seguir os quatro tópicos apresentados a seguir: (1) melhorar a formação de açúcares ou a capacidade de subsequentemente formar açúcares por hidrólise, (2) evitar a degradação ou perda de carboidratos, (3) evitar a formação de subprodutos inibitórios para processos subsequentes de hidrólise e fermentação e (4) ser rentável (SILVERSTEIN, 2004). A última, um tratamento econômico da biomassa celulósica é um grande desafio da pesquisa e desenvolvimento (HAMELINCK, et al., 2005). A Figura 2.9 representa o que acontece com o material quando é pré-tratado.

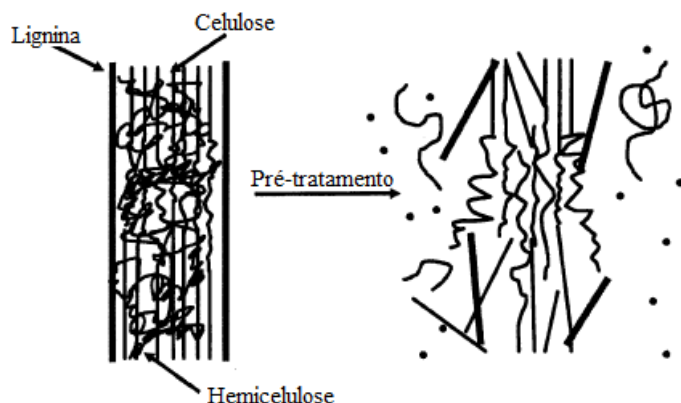


Figura 2.9 - Esquema do efeito do pré-tratamento na estrutura dos materiais lignocelulósicos. Adaptado de MOSIER et al. (2005).

A Tabela 2.4 apresenta as principais técnicas que estão sendo desenvolvidas, dentre elas métodos físicos, químicos e combinados de pré-tratamento da biomassa com uma breve descrição de cada processo, tempo de reação e rendimento de xilose.

Tabela 2.4 – Processos físicos, químicos e combinados de pré-tratamento da biomassa (ROSA; GARCIA, 2009).

Processo	Descrição	Tempo de reação	Rendimento de xilose
Físicos			
Explosão de vapor	A biomassa triturada é tratada com vapor (saturado, 160°C-260°C) seguido de uma rápida descompressão.	1-10 min	45%-65%
Termo-hidrólise	Utiliza água quente a alta pressão (pressões acima do ponto de saturação) para hidrolisar a hemicelulose.	30 min	88%-98%
Químicos			
Hidrólise ácida	Por meio do uso de ácidos sulfúrico, clorídrico ou nítrico, concentrados ou diluídos.	2-10 min	75%-90%+
Organosolv	Uma mistura de um solvente orgânico (metanol, bioetanol 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	70%-80%
Combinados			
Afex (<i>ammonia fiber explosion</i>)	Exposição à amônia líquida a alta temperatura e pressão por certo período de tempo, seguida de uma rápida descompressão.		50%-90%
Explosão de CO ₂	Similar explosão de vapor.		75%

* Xilose: forma mais comum de açúcar proveniente da hemicelulose.

A gravidade das condições de pré-tratamento podem ser medidas e comparadas quando é calculado um parâmetro que combina temperatura da reação $T(^{\circ}\text{C})$ e tempo de residência t (min). O fator de gravidade, $\log R_0$, é definido por $R_0 = t * e^{(T - \frac{100}{14,75})}$ (OVEREND; CHORNET, 1987). A influência do pH da hidrólise também pode ser computado por $\log R_0 - \text{pH}$ (CHUM et al., 1990).

2.4.1.1 Explosão a Vapor

A explosão a vapor foi primeiramente desenvolvida por Mason (1926) e depois por Babcock (1932), que demonstrou que poderia ser utilizada para a extração de açúcares fermentescíveis. É um processo considerado técnica e economicamente viável no pré-tratamento de biomassa e recupera grande parte dos componentes dos materiais lignocelulósicos, minimizando sua degradação (AVELLAR; GLASSER, 1998).

Neste processo há a desagregação e desestruturação das fibras do material, podendo ocorrer até a sua ruptura. Também há a quebra de algumas ligações químicas dos componentes da biomassa, que têm suas energias de ativação superadas devido à temperatura elevada. O que acontece nesse pré-tratamento é que o vapor que penetra no material lignocelulósico condensa e se torna água líquida a altas temperaturas. Quando a pressão é retirada, a água entra em contato com o vapor e é evaporada tão rapidamente que acontece a explosão (SAAD, 2010).

A explosão a vapor atua tanto química quanto fisicamente na transformação do material, envolvendo o tratamento com vapor saturado em temperaturas 160 a 240°C por um tempo de reação que varia de 2 a 30 minutos, com ou sem um catalisador ácido. Os catalisadores mais comumente adicionados são SO_2 , CO_2 , H_2SO_4 e H_3PO_4 (sendo o H_2SO_4 mais utilizado), e seu uso leva a uma remoção mais completa das hemiceluloses. O processo requer baixo consumo de energia, comparado a outros processos físicos, tem menor impacto ambiental e investimento de capital (PITARELO, 2013).

Pré-tratamentos com água, como a termo hidrólise, utilizam da pressão para manter água no estado líquido mesmo a elevadas temperaturas. O processo pode acontecer, por exemplo, com a água quente fluindo através de um leito estacionário de biomassa, que hidrolisa e dissolve componentes de lignocelulose e os leva para fora do reator. Também podem ser feitos os processos contracorrente e concorrente, todos possuindo temperaturas, pressões e tempos de residência similares (MOSIER et al., 2005). Na Tabela 2.5 estão

demonstrados alguns trabalhos de explosão a vapor para o bagaço de cana e suas condições utilizadas.

Tabela 2.5 – Estudos de pré-tratamentos do bagaço de cana por explosão a vapor. Modificado de PITARELO (2013).

Catalisador	T (°C)	t (min)	Referência
AH*	200	4	Dekker et al., 1983
AH	188-230	0,5-44	Kaar et al., 1998
AH	205	10	Martín et al., 2008
AH	200-243	5	Sasaki et al., 2012
AH	190	15	Rocha et al., 2012
AH	200	7	Wanderley et al., 2013
1% H ₂ SO ₄	220	0,5	Morjanoff et al., 1987
H ₂ SO ₄	118-222	4,1-59	Mattos et al., 2001
SO ₂	118-205	5-10	Galbe et al., 2002
H ₃ PO ₄	195-210	4-8	Pitarelo et al., 2010

AH*: autohidrólise

Este pré-tratamento reduz a necessidade de neutralização e acondicionamento de produtos químicos, já que estes não são utilizados, e não requer diminuição do tamanho da biomassa, já que quando cozidas em água, as partículas são quebradas. A água é capaz de dissolver toda a hemicelulose e de metade a dois terços da lignina quando o tratamento é feito a 220°C por 2 minutos (MOSIER et al., 2005).

2.4.1.2 Hidrólise ácida

Podem ser feitos um pré-tratamento e hidrólise por ácidos simultânea e também um pré-tratamento seguido de um estágio de hidrólise ácida ou seguido de um estágio de hidrólise enzimática (NOVA CANA, 2017b). A hidrólise enzimática sem um pré-tratamento precedente tem um rendimento menor que 20%, enquanto os rendimentos após o pré-tratamento geralmente excedem 90% (HAMELINCK et al., 2005). À medida que o pré-tratamento é concluído, a celulose é preparada para a hidrólise, o que significa a clivagem (quebra de uma molécula complexa em moléculas mais simples) de uma molécula pela adição de uma molécula de água. Ela pode ser catalisada por ácido diluído, ácido concentrado ou enzimas (VESSIA, 2005).

O processo com ácido diluído acontece a altas temperaturas e pressões, além de tempo de reação de segundos a minutos, facilitando processo contínuo (SILVA, 2015). Três funções importantes que o pré-tratamento com ácido diluído possui são, de acordo com

INGRAM et al., 1987: 1) Hidrólise dos componentes de hemicelulose para produzir um xarope de açúcares monoméricos; 2) Exposição de celulose para digestão enzimática por remoção de hemicelulose e parte da lignina; 3) Solubilização de metais pesados que podem estar contaminando a matéria-prima.

O ácido sulfúrico diluído é adicionado, há anos, aos materiais celulósicos para a comercialização do furfural. Ele é misturado com a biomassa para hidrolisar a hemicelulose em xilose e outros açúcares e continua quebrando a xilose até a formação do furfural, que é recuperado por destilação. Este ácido possui algumas limitações, como uma demanda por materiais mais caros de construção devido à corrosão e a necessidade de ser neutralizado antes da fermentação. Outros ácidos também utilizados para o pré-tratamento são o nítrico, fosfórico e clorídrico, mas são mais incomuns (MOSIER et al., 2005). O método com ácidos diluídos como catalisadores do processo é mais fácil do que com ácidos concentrados. É feito com temperaturas entre 120 e 200°C em que, mais comumente, H_2SO_4 e HCl em pequenas quantidades são adicionados. A seletividade é baixa, tendo em vista que há a formação de subprodutos como ácido acético, compostos fenólicos, furfural, hidroximetilfurfural e metais pesados derivados de reatores em que a hidrólise acontece (Figura 2.10). Estes compostos podem afetar a produtividade e o rendimento de processos biológicos, são inibidores do metabolismo microbiano (FERRAZ, 2010).

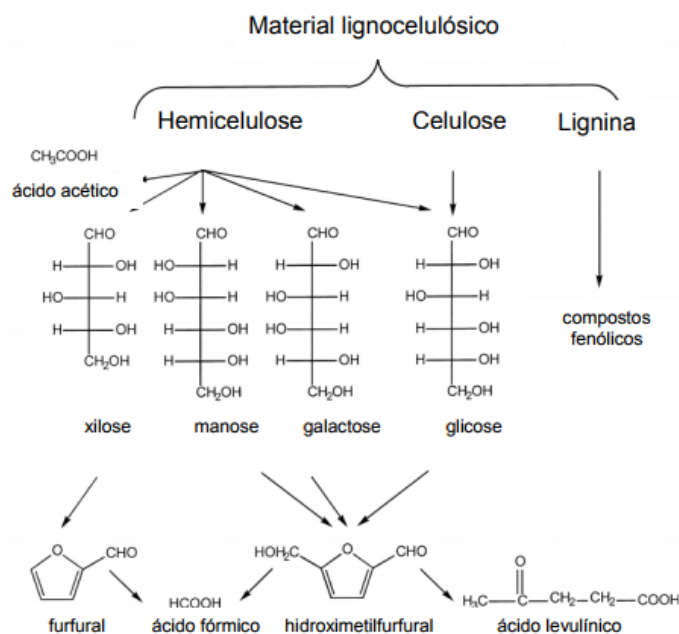


Figura 2.10 - Reações que ocorrem durante a hidrólise de materiais lignocelulósicos. Modificado de PALMQVIST; HAHN-HÄGERDAL, 2000b.

Xilose, manose, ácido acético, galactose e glicose são liberados quando a hemicelulose é degradada. À alta temperatura e alta pressão, a xilose é degradada para furfural e a celulose hidrolisada em glicose. O 5-hidroximetil furfural (HMF) é formado pela degradação de hexose e o ácido fórmico se forma quando o furfural e o HMF são quebrados. O HMF ainda forma o ácido levulínico quando é degradado. Além disso, a degradação parcial da lignina e de carboidratos gera os compostos fenólicos. Todos são potentes inibidores do metabolismo microbiano (PALMQVIST; HAHN-HÄGERDAL, 2000a).

Vários estudos são feitos e existem diversos métodos para realizar a destoxificação do hidrolisado, sendo eles biológicos, físicos ou químicos. Os biológicos utilizam enzimas ou microrganismos específicos que alteram as concentrações dos compostos inibidores interagindo com eles. Um método físico é a evaporação a vácuo, que consegue reduzir a concentração de compostos voláteis. Para o bagaço de cana-de-açúcar, CONVERTI et al. (2000) publicou que o método é capaz de remover ácido acético, furfural e outros compostos voláteis, o que causa uma melhora no processo de fermentação na produção de xilitol (FERRAZ, 2010).

Existe também a remoção dos inibidores com a utilização de resinas de troca iônica e adsorção em carvão ativado. Outros dois tratamentos bastante utilizados são o ajuste do pH (*liming*), que faz com que alguns compostos tóxicos precipitem e outros ionizem, e a extração com solventes orgânicos. Estes tratamentos citados podem ser utilizados combinados, o que pode maximizar o efeito da destoxificação (FERRAZ, 2010). SOLENZAL et al. (2006) utilizaram para o bagaço de cana hidrolisado um sistema composto por colunas empacotadas com resinas diferentes (duas aniônicas de base forte com íons Cl^- e OH^- , uma catiônica de ácido forte com íons H^+ e uma aniônica base fraca com CO_3^{2-}). A Tabela 2.6 compara o hidrolisado antes dos tratamentos de carvão ativado e resinas de troca iônica e depois. Foi observado maior efetividade, em geral, na remoção por resinas de troca iônica, além de diminuir a perda de açúcares fermentescíveis.

Tabela 2.6 – Compostos hidrolisados antes e depois dos tratamentos de carvão ativado e resinas de troca iônica (SOLENZAL, 2006).

Compostos do hidrolisado (g/L)	Sem tratamento	Carvão ativado	Resinas de troca iônica
L-L-arabinose	10,2	6,3	10,1
D-xilose	125,0	96,7	117,1
D-glicose	10,6	8,6	7,3
Furfural	0,2	0,07	ND
Ácido acético	11,13	10,31	2,13
Ácido siríngico	0,032	ND	ND*
Vanilina	0,05	ND	ND
Siringaldeído	0,076	ND	ND

*ND - não detectado

Os ácidos concentrados, como o ácido sulfúrico e o clorídrico são utilizados em baixas temperaturas e tempo de reação longo. São poderosos agentes para a hidrólise e podem ser recuperados ao final do processo, porém são corrosivos, tóxicos e perigosos, o que requer a obtenção de equipamentos resistentes à corrosão e uma etapa a mais de recuperação de ácidos. Este pré-tratamento tem como principal objetivo a solubilização da hemicelulose para tornar a celulose mais acessível para a hidrólise que vem a seguir, a hidrólise enzimática. (SILVA, 2015). A utilização da hidrólise com ácidos concentrados é menos atraente que com ácidos diluídos, devido à necessidade do emprego de etapas de neutralização antes da hidrólise enzimática e o alto custo de operação justificado pela corrosão dos equipamentos (PITARELO, 2013).

2.4.2 Hidrólise Enzimática

A hidrólise enzimática tem muitas vantagens como condições suaves (pH=4,8 e temperatura entre 45 e 50 °C) com altos rendimentos e custos de manutenção baixos quando comparados aos custos da hidrólise alcalina e ácida devido a problemas de corrosão (VESSIA, 2005). A hidrólise da celulose é mais complexa, devido ao envolvimento da quebra de polímeros mais resistentes que são protegidos por materiais que resistem ao ataque químico (como a hemicelulose e a lignina). As enzimas são proteínas muito utilizadas como catalisadores biológicos para a produção do etanol por hidrólise tendo o amido como base. São moléculas orgânicas complexas que, muitas vezes, são produzidas por bactérias e fungos para processos industriais. Sendo assim, uma das vertentes das pesquisas relacionadas à

hidrólise da biomassa consiste em selecionar os microrganismos que são capazes de produzir enzimas adequadas para realizar a quebra desses materiais. São necessárias técnicas avançadas de alteração genética para que se produzam microrganismos com as características almejadas (ROSA; GARCIA, 2009).

Com o uso de enzimas, a hidrólise de celulose pode obter rendimentos próximos de 100%, enquanto na hidrólise ácida isso não é possível. Apesar disso, o preço das enzimas é bastante elevado em relação ao preço dos ácidos, embora isto esteja se aperfeiçoando com pesquisas de várias companhias. Outro aspecto é que o produto final da reação da hidrólise enzimática, a glicose, é a inibidora das enzimas celulolíticas, o que não ocorre na hidrólise ácida. Isso pode ser contornado através do processo SSF (sacarificação e fermentação simultâneas), em que o açúcar liberado é diretamente consumido pelo microrganismo presente. Entretanto, um desafio a ser vencido quando se busca eficiência, é que as temperaturas ótimas das duas etapas (fermentação e hidrólise) são diferentes (OLIVEIRA, 2012). A Tabela 2.7 apresenta uma comparação entre a hidrólise com ácido diluído e a hidrólise enzimática.

Tabela 2.7 – Comparação entre hidrólise enzimática e hidrólise com ácido diluído (CARLI, 2011).

Variável comparada	Hidrólise enzimática	Hidrólise com ácido diluído
Condições amenas de hidrólise	Sim	Não
Altos rendimentos de hidrólise	Sim	Não
Produção de inibidores durante a hidrólise	Sim	Não
Formação de inibidores como subproduto	Não	Sim
Baixo custo de catalisadores	Não	Sim
Baixo tempo de hidrólise	Não	Sim

A hidrólise enzimática converte celulose em glicose e hemiceluloses em pentoses (xilose e arabiose) e hexoses (glicose, galactose e manose) e essas conversões são catalisadas

por enzimas altamente específicas (CHENG; TIMILSINA, 2011). As enzimas celulasas hidrolisam a celulose a açúcares redutores, que podem ser fermentados por microrganismos, produzindo o bioetanol. Elas são proteínas e tem difícil acesso à celulose devido a barreira criada pela lignina, por isso é tão importante o pré-tratamento eficiente (SILVA, 2015). TEIXEIRA et al. (1999) realizou experimentos com o bagaço de cana com o uso de 21% de ácido peracético na temperatura ambiente como método de pré-tratamento. A hidrólise enzimática aumentou de 6,8% para 98% no material pré-tratado.

As celulasas são uma mistura de enzimas de, principalmente, três grupos: endoglucanase, exoglucanase (ou celobiohidrolase) e β -glicosidase (ou celobiase). Boa parte da lignina é removida com o pré-tratamento e, além disso, a cristalinidade dos materiais é reduzida e sua porosidade aumentada, então é possível que as enzimas penetrem no material e acessem os substratos. A endoglucanase age de forma randômica nas regiões amorfas da cadeia polissacarídea, ataca regiões de baixa cristalinidade e hidrolisa as ligações glicosídicas β -(1,4) produzindo oligossacarídeos e celobiose. A exoglucanase é capaz de hidrolisar as ligações glicosídicas β -(1,4) das extremidades não redutoras dos celo-oligossacarídeos e gerar celobiose, que pode então ser hidrolisada pela β -glicosidase em glicose. A ação das β -glicosidases é muito importante para minimizar o efeito inibidor que a celobiose possui sobre as endo e as exoglucanases (CHENG; TIMILSINA, 2011; SILVA, 2015). A Figura 2.11 a seguir mostra as regiões e ações de cada enzima.

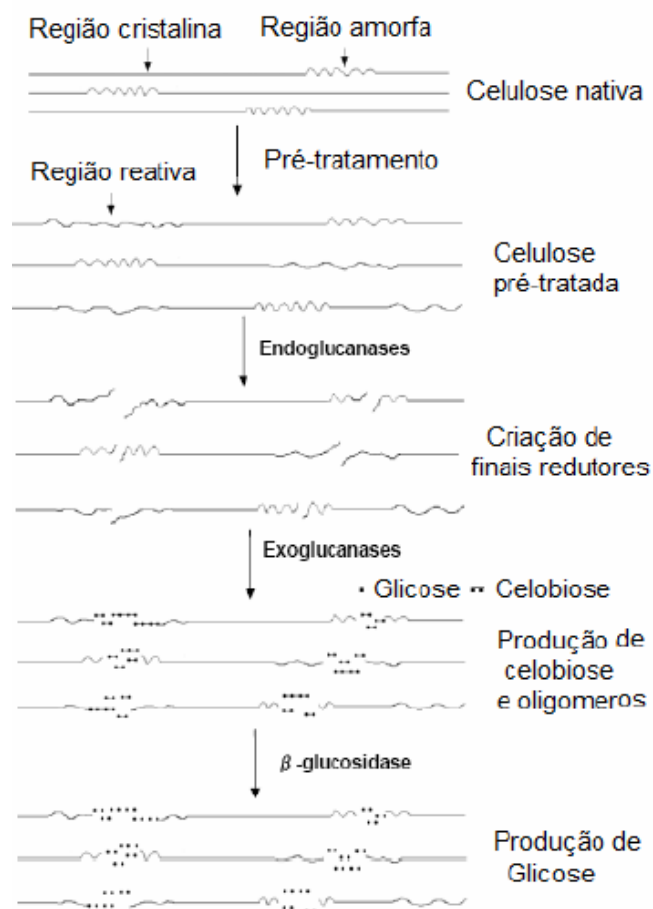


Figura 2.11 – Ação das enzimas na hidrólise enzimática (CARLI, 2011).

Existem várias propostas visando à minimização do efeito inibitório dos produtos de reação sobre as enzimas, já que é um dos principais fatores para o comprometimento do processo de sacarificação. Dentre eles, inclui o uso de enzimas em maior concentração, suplementação com β -glucosidases e remoção de açúcares durante a hidrólise (por sacarificação e fermentação simultâneas (SSF) ou mesmo ultrafiltração, em que as etapas de sacarificação e fermentação são feitas separadamente (SHF)) (PITARELO, 2013).

A hidrólise enzimática acontece em três etapas: a sua adsorção sobre a superfície da celulose, importante porque é necessária a interação entre o substrato insolúvel e a enzima solúvel para que aconteça a hidrólise; a hidrólise da ligação glicosídica; e a dessorção da superfície, retornando à solução (SILVA, 2015). Pode ser influenciada por vários fatores, que podem estar relacionados ao substrato e ao comportamento das enzimas. Quanto aos fatores relacionados ao substrato, eles podem ser alterações na porosidade e área superficial durante a hidrólise, acúmulo de lignina no meio e mudanças no grau de polimerização e cristalinidade. Quanto aos fatores relacionados às enzimas, pode ser inibição pelos produtos de hidrólise, glicose e celobiose, desnaturação térmica das enzimas quando as reações são muito longas,

efeito de agitação mecânica e adsorção irreversível das enzimas sobre a lignina (PITARELO, 2013).

2.4.3 Fermentação

A quantidade de etanol produzido na etapa de fermentação é dependente da quantidade de açúcar produzido na etapa de hidrólise enzimática. Quanto maiores concentrações de substrato, mais açúcares e mais etanol. Podem ser utilizadas altas cargas de sólidos para reduzir custos de produção, consumo de água, processamento e purificação, mas é necessário dar atenção à quantidade máxima de carga que não acarrete inibição do produto final e limitação de transferência de massa (SILVA, 2015).

A fermentação e a hidrólise enzimática, por serem etapas próximas no processo produtivo do etanol de segunda geração, podem ser feitas de três maneiras. A primeira delas é sacarificação e fermentação separadas (SHF, que em inglês significa *Separate Hydrolysis and Fermentation*), a segunda é sacarificação e fermentação simultâneas (SSF, que em inglês significa *Simultaneous Saccharification and Fermentation*) e a terceira é pré-sacarificação e fermentação simultâneas (PSSF, em inglês *Pre-Saccharification prior to Simultaneous Saccharification and Fermentation*) (SILVA, 2015).

No processo SHF, a principal vantagem é conduzir as duas etapas nos seus pontos ótimos de pH e temperatura (para a hidrólise entre 40 e 50°C, para a fermentação entre 30 e 37°C). A desvantagem é a inibição já comentada pela celobiose. SANTOS et al. (2010) apresentou resultados em que a conversão atingida foi de 40% para 10 horas de experimento utilizando explosão a vapor como pré-tratamento do bagaço (CARLI, 2011).

No SSF o microrganismo imediatamente após a hidrólise consome a glicose produzida. Assim, há uma vantagem em relação à inibição da celobiose e glicose, pois sua concentração no meio é baixa. Outra vantagem é o etanol no meio, que faz com que o risco de contaminação seja mais baixo. A desvantagem é que se deve encontrar uma condição intermediária entre as condições ótimas da hidrólise e da fermentação, já que ocorrem juntas. Outro ponto negativo é que determinadas concentrações de etanol podem inibir a ação da celulase (30g/L inibe em 25%). SANTOS et al. (2010) obteve conversão de 49% para 10 horas de experimento com o bagaço também pré-tratado por explosão a vapor, o que apresenta um melhor resultado que o SSF para as mesmas condições. Para o PSSF, após 16

horas a conversão foi muito próxima da obtida pelo SHF e, além disso, foi citado pelos autores que a menor quantidade de enzima utilizada foi no processo SSF (CARLI, 2011).

A fermentação alcoólica é um processo biológico e que já está completamente estabelecido, sendo o melhor microrganismo para tal etapa a levedura *Sacharomyces cerevisiae*. Essa levedura apresenta os melhores desempenhos em relação à conversão da glicose em etanol, produtividade e tolerância alcoólica. Os problemas são quanto aos inibidores que, quando controlados em etapas anteriores, deixam a fermentação ocorrer normalmente. O maior desafio é transformar as pentoses em etanol, pois poucos microrganismos são capazes de fazê-lo. Leveduras são estudadas para que sejam encontradas as que fermentam naturalmente as pentoses, inclusive linhagens recombinantes da já utilizada *Sacharomyces cerevisiae* (RABELO, 2010).

Existem várias configurações para a realização da fermentação dos hidrolisados, tanto devido à configuração do sistema, que pode ser batelada alimentada, CSTR, dentre outras, como também quanto aos microrganismos a serem utilizados, que podem ser leveduras, bactérias ou fungos. Como já citado, o mais usual é a levedura *Sacharomyces cerevisiae*, e a configuração mais utilizada é batelada, pois já é um processo consolidado no Brasil para a produção do etanol de primeira geração (CARLI, 2011).

2.4.4 Tratamento de Efluentes

A matéria orgânica residual do processo de produção de etanol de segunda geração pode ser tratada em uma ETE (estação de tratamento de efluentes) produzindo biogás, que pode ser usado para cogeração (RABELO, 2010). A lignina recuperada como citado anteriormente pode ter várias aplicações que serão descritas a seguir.

2.4.4.1 Lignina e suas aplicações

a) Cogeração

A lignina pode ser queimada em caldeiras para a geração de vapor e produção de energia elétrica juntamente com outros resíduos, como a palha e o bagaço não hidrolisado (BACOVSKY, 2013).

b) Mistura de lignina

A lignina é amplamente utilizada na mistura com outros polímeros, sendo eles naturais ou não. Pode ser adicionada às resinas para produção de adesivos, filmes, plásticos, tintas, revestimentos e espumas. Além disso, sua mistura com os polímeros aumenta a resistência mecânica do material e também a sua estabilidade térmica e resistência à radiação UV (ultravioleta). Para embalagens de alimentos e aplicações médicas, é útil por reduzir a permeabilidade em relação aos gases dióxido de carbono e oxigênio e à água, levando a uma menor taxa de degradação e inflamabilidade. É capaz de reagir com proteínas, portanto é usada na produção de produtos de limpeza também. Apesar de aumentar a resistência dos materiais, eles se tornam mais processáveis, recicláveis e biodegradáveis, o que os torna mais ecológicos (BACOVSKY, 2013).

c) Derretimento de lignina

Outra possível aplicação para a lignina é a produção de fibras de carbono por processos de fiação por fusão, interessante principalmente para indústrias de veículos (BACOVSKY, 2013).

d) Despolimerização

Ao ser despolimerizada, a lignina pode se tornar diversos produtos que podem ser modificados, como o benzeno, tolueno e xileno. Moléculas menores também podem ser obtidas, como fenóis e compostos de menor peso molecular que não são criados na rota petroquímica convencional. Depois de despolimerizada e transformada em novos produtos, podem ser utilizados para várias aplicações como equipamentos elétricos, farmacêuticos, plásticos, policarbonatos, têxteis, dentre outros. O maior desafio é a descoberta de uma técnica de despolimerização da lignina que seja seletiva e controle as características qualitativas e quantitativas dos produtos (BACOVSKY, 2013).

2.4.4.2 Produção de biogás

Além da lignina, a produção de etanol de segunda geração possui outros resíduos, como águas residuais como o licor de pré-tratamento, que é rico em pentoses, lignina e vinhaça, e sólidos resultantes da etapa de hidrólise enzimática, a biomassa não hidrolisável. É importante que estes resíduos passem por uma integração energética e sejam aproveitados ao máximo, visando à saúde do meio ambiente. A produção do biogás é uma alternativa interessante para o aproveitamento destes resíduos de processo (RABELO, 2010).

O biogás é uma mistura gasosa combustível produzida através da digestão anaeróbia, é um processo fermentativo que tem como objetivo remover matéria orgânica, formar biogás e produzir biofertilizantes. Por ser uma fonte energética renovável, é considerado um biocombustível. Sua composição é de aproximadamente 60% de metano, 35% de dióxido de carbono e 5% de hidrogênio, nitrogênio, amônia, ácido sulfúrico, monóxido de carbono, aminas voláteis e oxigênio, mas pode variar com a mudança de alguns fatores como pressão e temperatura durante a fermentação. A biodigestão acontece em quatro etapas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Na hidrólise, as ligações complexas são quebradas e dão origem a compostos orgânicos mais simples. A acidogênese transforma as substâncias hidrolisadas em ácidos (propanoico, butanoico, láctico, dentre outros). Na acetogênese os produtos da acidogênese são transformados em ácido etanoico, hidrogênio e gás carbônico. Por fim, na metanogênese acontece a geração de metano e gás carbônico, que dão origem ao metano e a água (RABELO, 2010).

As bactérias atuam de forma simbiótica e sinérgica, usando a matéria orgânica para seu crescimento. A diversidade dos grupos bacterianos envolvidos depende do tipo de matéria orgânica. Os fatores que podem influenciar a produção do biogás são, principalmente, a temperatura, a acidez (pH), a composição e concentração do resíduo, a agitação e o tempo de retenção hidráulica (RABELO, 2010). É possível cobrir mais de 76% da demanda energética do processo com o biogás produzido a partir dos resíduos, sendo a limitação o tamanho da planta (ALBARELLI, 2013).

2.4.5 O Etanol de Segunda Geração no Brasil

Por ser uma tecnologia relativamente nova para as indústrias, não existem muitas usinas que produzem o 2G, portanto serão apresentados quatro lugares que aplicam essa tecnologia: a Usina Bioflex 1 da GranBio, em São Miguel dos Campos, Alagoas; a Usina São Manoel, em São Manoel, São Paulo; a Usina São Luís, em Pirassununga, São Paulo; e a unidade Costa Pinto da Raízen em Piracicaba, São Paulo.

A Usina Bioflex 1, desde 2014, utiliza uma tecnologia chamada PROESA desenvolvida pela empresa Biochemtex juntamente com a Beta Renewables (GRANBIO, 2017c) para a produção do etanol lignocelulósico. Esta tecnologia possui um pré-tratamento que utiliza vapor, água e enzimas e também um SSCF (sacarificação e co-fermentação simultâneas), recebeu investimentos de mais de 150 milhões de euros desde 2006 e é protegida por 26 patentes, 14 delas públicas (RENEWABLES, 2017). A fábrica, de acordo

com o site da empresa GranBio (GRANBIO, 2017d) obteve um investimento de US\$ 190 milhões e mais US\$ 75 milhões para a construção do sistema de cogeração. Sua capacidade é de 82 milhões de litros de etanol por ano e sua matéria-prima para a produção do etanol de segunda geração é principalmente a palha, mas também é utilizado o bagaço. A empresa também tem seu foco voltado para a produção de cana-energia, abordada em tópicos anteriores (GRANBIO, 2017a).

Na Usina de São Manoel o CTC (Centro de Tecnologia Canavieira) desenvolve sua tecnologia para a produção de etanol de segunda geração, uma unidade acoplada à de produção do etanol de primeira geração. Este segmento 2G na usina não possui caráter comercial, e sim experimental por enquanto. O CTC também possui uma planta piloto em Piracicaba, São Paulo, em que sua tecnologia é testada (CTC, 2017).

A Dedini, uma das principais fabricantes nacionais de equipamentos para usinas sucroalcooleiras, implementou a tecnologia DHR (Dedini hidrólise rápida), 100% nacional, na Usina de São Luís. Conta com uma unidade semi-industrial que produz 5000 litros de etanol 2G por dia integrado à produção 1G da fábrica (OLIVÉRIO, 2016). O DHR ainda está em desenvolvimento, e consiste em utilizar um solvente forte da lignina (organossolve) em temperaturas elevadas para ter rápido acesso à celulose mais um processo químico de hidrólise ácida (SOARES; OLIVÉRIO, 2008).

Na unidade Costa Pinto da Raízen, a produção é exclusivamente de etanol 2G. Sua produção é de 40 milhões de litros de etanol por ano e foram investidos R\$ 237 milhões em pesquisa e US\$ 100 milhões na fábrica. A tecnologia utilizada nesta unidade é da Iogen Corporation, uma empresa canadense, e a Raízen planeja a construção de mais sete instalações com essa mesma tecnologia nos próximos anos. O pré-tratamento feito é a uma temperatura elevada, tempo de residência curto, hidrólise ácida suave que quebra a matéria-prima e prepara para a hidrólise enzimática que se segue, que é uma operação de vários dias em condições suaves. O produto da hidrólise é separado em sólidos (principalmente lignina, que fornece energia suficiente para alimentar o processo) e líquidos (seguem para a fermentação, pois contém os açúcares). Depois da fermentação feita com enzimas modificadas geneticamente para transformar açúcares em etanol, a destilação é feita (IOGEN, 2017).

Vários produtos podem ser obtidos do processo de obtenção do etanol 2G, como o biogás, gás de síntese, extratos dentre outros, o que mostra que a solução para a viabilidade econômica para a comercialização do etanol de segunda geração pode estar no

desenvolvimento de pesquisas que apontem a produção de diversos produtos provenientes da cadeia produtiva da cana-de-açúcar, compondo assim uma biorrefinaria da cana (ALBARELLI, 2013).

DIAS et al. (2011) realizou um estudo de diversos cenários de produção de etanol, considerando uso ou não do excedente do bagaço da produção de etanol 1G para energia, dentre outras possibilidades. Os cenários são apresentados pela Tabela 2.8.

Tabela 2.8 – Cenários de produção de etanol (DIAS et al., 2011).

Características	Cenários								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Produção de etanol de primeira geração	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Reboilers a 22 bar	X								
Reboilers a 90 bar		X	X	X	X	X	X	X	X
Crédito de energia excedente		X	X	X	X	X	X	X	X
Peneiras moleculares para desidratação com etanol		X	X	X	X	X	X	X	X
Segunda geração			X		X		X		
Eletrificação completa da planta				X	X	X	X	X	X
20% de redução na demanda de vapor				X	X	X	X	X	X
50% do lixo usado						X	X	X	X
Segunda geração (futuras tecnologias)								X	X
Fermentação de C5 para etanol									X

Os resultados das simulações para cada cenário e uma análise econômica são mostrados na Tabela 2.9.

Tabela 2.9 – Simulações e análises econômicas dos cenários estabelecidos (DIAS et al., 2011).

Cenários	Excedente de eletricidade (kWh/TC)	Excedente de bagaço (kg/TC)	Hidrolisado bagaço + lixo (kg/TC)	Produção de etanol (L/TC)	Investimento geral (milhões de dólares)	Custo médio de produção do etanol (US\$/L)	Custo médio de produção de eletricidade (US\$/MWh)
I	0	28,5	-	88,9	150	0,332	-
II	92,6	-	-	89,3	199	0,307	45,26
III	65,1	-	53	96,6	255	0,321	42,68
IV	104,6	-	-	89,3	202	0,303	44,97
V	65,4	-	86	101,1	276	0,319	40,58
VI	185,8	-	-	89,3	222	0,288	44,7
VII	92,8	-	161,4	110,7	329	0,317	41,3
VIII	62,3	-	155,3	113,7	286	0,293	35,59
IX	72,7	-	135,9	131,5	281	0,253	43,25

Quando comparado à destilaria convencional autônoma (cenário I), a produção de etanol de segunda geração a partir da celulose (cenários III, V, VII e VIII) diminuiu seus custos globais de produção. Quando comparado ao cenário alternativo (VI), em que o bagaço e 50% do lixo são usados na produção de vapor e eletricidade, os ganhos do processo integrando produção de etanol 1G e 2G só foram alcançados quando houve a fermentação de pentose para etanol (IX). O etanol 2G pode ser atrativo se o processo convencional for otimizado, uma fração do lixo e tecnologias de hidrólise estiverem disponíveis, o que é mostrado no cenário VIII. Nessa análise, o investimento foi considerado uma variável de incerteza, principalmente para a planta de segunda geração. Os preços da enzima em grande escala também são desconhecidos, e o preço das enzimas é proporcional à quantidade de etanol produzido. Ainda, o cenário IX que era o melhor resultado se tornou semelhante ao cenário VI com um investimento médio (DIAS et al., 2011).

2.5 Cogeração

Transformar a energia térmica de um combustível em mais de uma forma de energia útil é o significado de cogeração. Existem várias formas que essa transformação pode ser feita, sendo as mais frequentes para energia mecânica no acionamento direto de equipamentos

ou geração de energias elétrica e térmica diretamente para atender as necessidades de calor do processo (utilidades) ou indiretamente nas produções de vapor e frio (CARDOSO, 2011).

Com as crises energéticas e consequente falha de abastecimento de energia elétrica pelo governo, surge a cogeração como alternativa e complemento para suprir essa demanda. As hidrelétricas, por exemplo, possuem instabilidade devido à falta de chuvas e os impactos ambientais causados por ela, e então as indústrias de uma forma mais simples, segura e barata, conseguem produzir energia (CARDOSO, 2011).

Assim, a cogeração traz vantagens para o setor elétrico, para o setor sucroalcooleiro, para a sociedade e para o meio ambiente. Para o primeiro, por colaborar na quantidade de energia elétrica produzida; para o segundo, por permitir diversidade da produção; para o terceiro, pelas vantagens ambientais e sociais, como geração de empregos na zona rural e dinamização do setor de bens de capital; e, para o quarto, por substituir o uso de combustíveis fósseis por renovável (bagaço) (OLIVEIRA, 2007).

Até a década de 90 não era permitido que as usinas comercializassem a energia excedente com as concessionárias. Isso faz com que usinas antigas precisem realizar um *retrofit* de seus equipamentos de cogeração, já que foram construídas para serem autossuficientes na produção de energia e não gerar excedentes e não se mostram eficientes atualmente. *Retrofit* é o processo de modernização de um equipamento considerado ultrapassado, é a sua atualização. As principais mudanças que as usinas poderiam passar são: elevação da eficiência das turbinas, elevação de pressão de geração de vapor, redução de consumo de vapor de processo, aquecimento de água de reposição, redução de potência, superaquecimento de vapor em caldeira e redução de pressão de vapor de baixa (CARDOSO, 2011).

O processo de cogeração é feito nas usinas da seguinte maneira: quando queimado, o bagaço gera energia térmica em forma de vapor e energia elétrica. Ele é então queimado em uma fornalha, o vapor é produzido em uma caldeira e gira uma turbina que é interligada ao eixo de um gerador que entra em movimento, gerando então energia elétrica (CARDOSO, 2011).

2.6 Impactos socioambientais

Os impactos relacionados ao meio ambiente devem ser considerados tanto em relação à cultura da cana-de-açúcar, quando à produção industrial e uso final. Assim, devem ser analisados: poluição do ar pela queima da cana e pelo uso do etanol como combustível;

emissões de gases de efeito estufa; uso de novas áreas, incluindo biodiversidade, conservação, erosão e uso de pesticidas e fertilizantes no solo (MACEDO, 2005).

A produção de etanol no Brasil tem a menor taxa de erosão do solo na agricultura brasileira. Utiliza pequenas quantidades de pesticidas, tendo o maior controle biológico de pragas implementado no país. Além disso, recicla seus resíduos, não compromete a qualidade dos recursos hídricos e está sempre inovando (é a maior área de produção orgânica do país como uma cultura separada) (MACEDO, 2005).

Os biocombustíveis são diretamente ligados ao desenvolvimento sustentável. Um estudo da OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico) de 2008 ressalta que os gases-estufa pelo uso de etanol da cana-de-açúcar são reduzidos de 70% a 90%, comparado com o uso da gasolina. Ainda se observa que a redução desses gases no uso do etanol é menos expressiva quando produzido do milho (20%-50%), da beterraba (30%-50%) e do trigo (30%-60%) (KOHLHEPP, 2010).

Em casos de acidentes, os impactos ao ambiente causados pelo etanol são inferiores aos causados pelo petróleo e seus derivados, pois possui baixa toxidez e elevada biodegradabilidade quando comparado com os combustíveis fósseis. Além disso, a recuperação do meio acontece mais rapidamente. Esses fatores são importantes no caso de derramamentos acidentais e vazamento de combustíveis no litoral, solo e águas superficiais e subterrâneas. O uso do etanol puro ou misturado com a gasolina ainda tem alguns efeitos: eliminação de enxofre e material particulado, redução nas emissões de monóxido de carbono e emissões menos tóxicas e fotoquimicamente reativas de compostos orgânicos (CEZARINO; LIBONI, 2012).

Para facilitar o corte manual da cana, utilizava-se muito a prática da queima da palha da cana-de-açúcar no campo. Usando o fogo de uma forma controlada, a palha (folhas e pontas) era queimada. Este método foi substituído pela colheita mecanizada, o que faz com que as emissões de poluentes diminuam e também os riscos de incêndios são reduzidos (CEZARINO; LIBONI, 2012).

Com o Protocolo Agroambiental que o setor (UNICA e ORPLANA - Organização de Plantadores de Cana da Região Centro-Sul do Brasil) e o Governo firmaram (antecipando o fim da prática de queimadas no Estado para 2014 nas áreas mecanizáveis e 2017 nas áreas não mecanizáveis) e as vantagens apresentadas pela mecanização, o setor realizou essa mudança do sistema de produção substituindo o uso da queima para facilitar a colheita. O novo processo traz várias consequências e impactos, negativos e positivos. Em relação ao meio

ambiente, o aumento do número de máquinas fez com que o número de queimadas diminuísse, porém com o aumento do seu tráfego, pode causar a compactação do solo (TEIXEIRA, 2015).

Uma possível solução é um projeto do Laboratório de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE) de mecanização do manejo da cana-de-açúcar com baixo impacto. O projeto obteve financiamento do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES). A máquina desenvolvida permite reduzir os níveis de compactação do solo, reduzindo a compactação de 60% para 10 a 13% apenas. A compactação é prejudicial ao desenvolvimento da raiz da planta, portanto esta redução aumentaria a produtividade da colheita. ETC, ou estrutura de tráfego controlado, é o nome dado à máquina, um veículo com 9 m de largura (ao invés de 1,5 m como usualmente usado) e tração e direção nas quatro rodas que trafega sobre faixas que atingem 10% da superfície do solo apenas, não 25 a 60% como as máquinas usuais. Portanto, 90% da área é deixada para o desenvolvimento da planta. As colheitadeiras tradicionais perdem cerca de 10% da matéria-prima, um prejuízo de aproximadamente R\$ 300 milhões anuais, e as estimativas de perda para ETC são 5%, o que economizaria R\$ 150 milhões por ano. Com GPS, é possível realizar o plantio, fertilização e colheita. Uma tecnologia parecida com um pente é utilizada, o que separa os colmos e fazem com que eles fiquem paralelos na hora do corte, reduzindo a “agressividade” do corte e aumentando a produtividade. O projeto ainda está em andamento e as expectativas para sua inserção no mercado são para 2018/2019 (CTBE, 2014). A Figura 2.12 mostra o protótipo da ETC.



Figura 2.12 – Protótipo ETC (estrutura de tráfego controlado) (CTBE, 2014).

Em relação à sociedade, a mecanização requer a contratação de mão-de-obra especializada para operação das máquinas, condução de tratores e caminhões que transportam

a cana e especialistas para manutenção e reparo. Essa necessidade contribui para que novos postos de trabalho contratem várias pessoas, mas significa também a demissão de vários cortadores, o que contribui para o aumento do desemprego e agrava a pobreza destes trabalhadores (ROCHA, 2007).

Uma vantagem da produção da cana-de-açúcar no Brasil é que ela quase não é irrigada, é usada praticamente só água das chuvas e uma irrigação suplementar de pequenas áreas. Problemas ambientais relacionados à qualidade da água de irrigação, como arraste de nutrientes, defensivos e erosão são muito menores que em outros países, e a cana-de-açúcar é classificada como nível 1 neste aspecto, ou seja, não apresenta impacto na qualidade da água (CEZARINO; LIBONI, 2012).

Juntamente com o crescimento populacional, está o crescimento da demanda de alimentos e também de energia, que engloba a produção do etanol, sendo ele de primeira ou de segunda geração. A modernização da agricultura no país permitiu com que diferenças estruturais no espaço rural aparecessem principalmente de produção, por ter sido progressiva e pontual. Em locais considerados centros econômicos, houve o processo de modernização e rápido crescimento econômico, diferenciando agricultores quanto ao seu grau de modernização e evoluindo as tecnologias ao longo do tempo (BALSAN, 2006). No caso da cana-de-açúcar, a região que mais se desenvolveu foi a centro-sul (Figura 2.13).

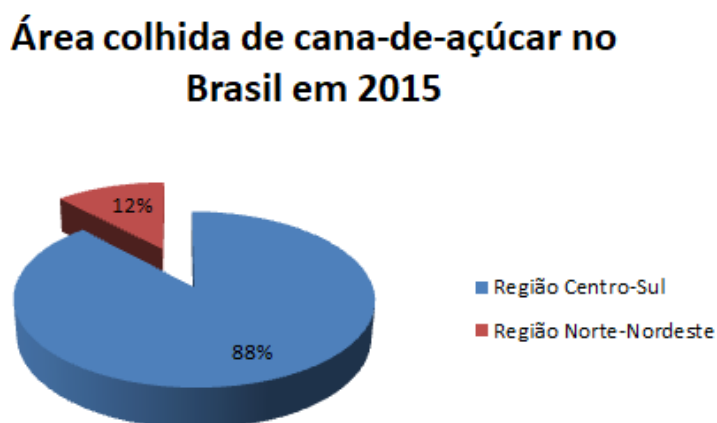


Figura 2.13 - Área colhida de cana-de-açúcar em 2015 por região (hectares). Elaborado a partir de informações da UNICADATA (UNICADATA, 2017).

De acordo com a União da Indústria da Cana-de-açúcar (UNICA) (UNICADATA, 2017), a área colhida no ano de 2015 em todo o Brasil foi de 9.695.774 hectares. Com o objetivo de comparação, em 1995, de acordo com a mesma fonte, a área colhida foi de 4.559.062 hectares. A partir destes dados, pode-se observar que a área colhida em 20 anos

aumentou aproximadamente 112%. Para este mesmo período, a produção de etanol aumentou aproximadamente 223%, o que mostra a ampliação da produtividade e otimização do uso da terra. A Figura 2.14 mostra a evolução da área colhida da cana de 2005 a 2015.

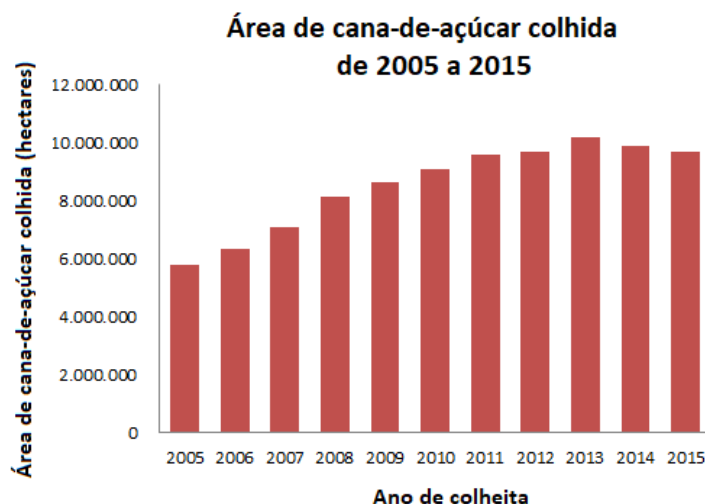


Figura 2.14 – Evolução da área colhida de cana-de-açúcar no Brasil de 2005 a 2015.
Elaborado a partir de informações da UNICADATA (UNICADATA, 2017).

A melhoria na produção do setor pode então acontecer de duas formas: melhorias na produção do etanol de primeira geração ou o desenvolvimento e aperfeiçoamento na produção do etanol de segunda geração. Essas opções não são excludentes, podem coexistir e serem complementares. O resultado da integração e otimização de ambos terá como resultado eficiência e sustentabilidade (PACHECO, 2011).

CONCLUSÃO

Diante deste trabalho verifica-se que a produção de etanol de segunda geração a partir do bagaço de cana-de-açúcar ainda tem muito que desenvolver com pesquisas em diversas áreas e com diversos objetivos. Várias tecnologias de pré-tratamento já foram desenvolvidas e, como foi evidenciado, a explosão a vapor e a hidrólise ácida se destacam devido aos seus resultados. Para que a preparação do material lignocelulósico seja ótima antes que se inicie o processo de fermentação para a produção de etanol, é preciso conhecer muito a estrutura desses materiais e suas ligações. Apesar de se ter um amplo conhecimento e diversos estudos sobre enzimas, ainda se busca novos tipos capazes de hidrolisar todo o material obtido, ou uma alta parcela dele. Para que os custos não sejam muito altos e o 2G possa competir com outras fontes de energia, enzimas mais específicas e baratas devem ser descobertas para a etapa de hidrólise enzimática. Algumas empresas em todo país e ao redor do mundo possuem unidades experimentais com o objetivo de conseguir um menor custo e maior eficiência para o etanol de segunda geração. Com o avanço do conhecimento, aprimoramento tecnológico e investimentos no setor, este objetivo pode ser alcançado. Existem alguns desafios que foram discutidos no trabalho, mas para que as dificuldades sejam vencidas estudos que abrangem todo o processo devem ser desenvolvidos em conjunto. Para que a tecnologia seja realmente dominada, também deve ser feito o aproveitamento de diversos produtos que podem agregar valor ao processo, como por exemplo, o biogás e o gás de síntese.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBARELLI, J. Q. Produção de Açúcar e Etanol de Primeira e Segunda Geração: Simulação, Integração Energética e Análise Econômica- Tese de Doutorado - Campinas, 2013.
- ALVES, J. M. B.; MACRI, R. DE C. V. Etanol de segunda geração: estudo de materiais lignocelulósicos e aplicações da lignina. *Ciência e Tecnologia*. v.5, n. 1. 2013.
- ALVES, Regina Estevam. Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas ópticas de alta resolução. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8290. Determinação do teor de materiais voláteis de carvão mineral, 1983.
- AVELLAR, B.K., GLASSER, W.G. Steam-assisted biomass fractionation I: process considerations and economic evaluation. *Biomass and Bioenergy* 14 (3), 205–218, 1998.
- BABCOCK, L. W., Method of producing fermentable sugars and alcohol from wood, U.S. Patent No. 1855464, 1932.
- BACOVSKY, D., LUDWICZEK, N., OGNISSANTO, M., WÖRGETTER, M. Status of Advanced Biofuels Demonstration Facilities in 2012. In Status of Advanced Biofuels Demonstration Facilities in 2012: A Report to IEA Bioenergy Task 39. Ottawa, ON: IEA Bioenergy Task 39; 2013.
- BALAT, M., BALAT, H., OZ, C. Progress in Bioethanol Processing. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 551-573, 2008.
- BALSAN, R. Impactos decorrentes da modernização da agricultura brasileira. *Campo-Território: Revista de Geografia Agrária*, v. 1, n. 2, p. 123-151, 2006.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e Resolução N° 1, de março de 1025, do Conselho Interministerial do Açúcar e Álcool (CIMA). Portaria N° 75, de 5 de março de 2015.
- CARDOSO, T. F. Cogeração de energia através do bagaço de cana-de-açúcar: revisão de literatura. Programa de pós-graduação de gestão de produção sucoenergética – Centro de ciências agrárias, Sertãozinho, 2011.
- CARLI, C. M. Hidrólise e fermentação do bagaço de cana-de-açúcar em escala de bancada para a produção de etanol de 2G. Dissertação de mestrado, UFSCAR, São Carlos, 2011.
- CEZARINO, L. O., LIBONI, L. Social and environmental impacts of the sugarcane industry. *Future Studies Research Journal: Trends and Strategies*, 4(1), 202-230, 2012.
- CHAPPLE, C., LADISCH, M., MEILAN, R. Loosening lignin's grip on biofuel production. *Nat. Biotechnol.* 25, 746–748, 2007.

- CHAVES, C. V. L., TAVARES NETO, J. I. H. T., CARVALHO, S. H. V. , SOLETTI, J. I., RAMOS, A. P. , VILLAR , S. B. B. L.. Caracterização física do bagaço de cana-de-açúcar. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014.
- CHENG, J. J.; TIMILSINA, G. R. Status and barriers of advanced biofuel technologies: a review. *Renew. Energy* 36 (12), 3541–3549, 2011.
- CHUM, H.L., JOHNSON, D.K., BLACK, S.K., OVEREND, R.P. Pretreatment-catalyst effects and the combined severity parameter. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 24/25, 1±14, 1990.
- CONVERTI, A.; DOMÍNGUEZ, J. M.; PEREGO, P.; SILVA, S. S.; ZILLI, M. Wood hydrolysis and hydrolysate detoxification for subsequent xylitol production. *Chemical Engineering Technology*, v. 23, p. 1013-1020, 2000.
- CTBE (Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol). Estrutura de Tráfego Controlado (ETC) do CTBE. 07 mai. 2014. Disponível em: <<http://ctbe.cnpem.br/estrutura-de-trafego-controlado-etc-ctbe/>>. Acesso em: 28 nov. 2017.
- CTC. Etanol celulósico. 2017. Disponível em:< <http://new.ctc.com.br/etanol-celulosico/>>. Acessado em: 28 nov. 2017.
- DEKKER, R. F. H.; WALLIS, A. F. A. Enzymic saccharification of sugarcane bagasse pretreated by autohydrolysis explosion. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 25, 1983, p. 3021-3048.
- DIAS M. O. S., Cunha M. P., Jesus C. D. F., Rocha G. J. M., Pradella J. G. C., Rossell C. E. V., Maciel Filho R., Bonomi, A. Second generation ethanol in Brazil: can it compete with electricity production? *Bioresource Technology*, 102, 8964-8971, 2011.
- FERGEL, D.; WEGENER, G. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. New York: Water de Gruyter. 626 p., 1984.
- FERRAZ, A. L. Fungos decompositores de materiais lignocelulósicos. In: ESPOSITO, E.; AZEVEDO, J. L. (Org.). Fungos: uma introdução à biologia, bioquímica e biotecnologia. EDUCS, p. 215-24, 2010.
- GALBE, M. e ZACCHI, G. A. Review of the production of ethanol from softwood. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. v. 59, 2002, p. 618-628.
- GRANBIO. *Perguntas e Respostas*. 2017a. Disponível em: <<http://www.granbio.com.br/site/conteudos/perguntas-e-respostas/>>. Acesso em: 28 nov. 2017.
- GRANBIO. *O que é Cana-Energia?* 2017b. Disponível em: <<http://www.granbio.com.br/conteudos/cana-energia/>>. Acesso em: 28 nov. 2017.
- GRANBIO. *Biocombustíveis*. 2017c. Disponível em: <www.granbio.com.br/conteudos/biocombustiveis>. Acessado em: 28 nov. 2017.

- GRANBIO. GranBio inicia produção de etanol de segunda geração. 2017d. Disponível em:< <http://www.granbio.com.br/site/press-releases/granbio-inicia-producao-de-etanol-de-segunda-geracao/>>. Acessado em: 28 nov. 2017.
- HAMELINCK, C. N., VAN HOOIJDONK, G., FAAIJ, A. P. C. Ethanol from lignocellulosic biomass: Techno-economic performance in short-, middle-, and long-term. *Biomass Bioenergy* 28, 384-410, 2005
- INGRAM, L. O., CONWAY, T., CLARK, D. P., SEWELL, G. W., PRESTON, J. F. Genetic engineering of ethanol production in *Escherichia coli*. *Appl Environ Microbiol* 53:2420-5, 1987.
- IOGEN. Cellulosic Ethanol. Disponível em:< http://iogen.ca/cellulosic_ethanol/index.html>. Acesso em: 28 nov. 2017.
- KAAR, W. E.; GUTIERREZ, C.V.; KINOSHITA, C. M. Steam explosion of sugarcane bagasse as a pretreatment for conversion to ethanol. *Biomass and Bioenergy*, v. 14, 1998, p. 277-287.
- KOHLHEPP, G. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. *Estudos Avançados*, São Paulo, v. 24, n. 68, p. 223-253, 2010.
- KUO, C. H., LEE, C. K. Enhanced enzymatic hydrolysis of sugar cane bagasse by Nmethylmorpholine-N-oxide pretreatment. *Bioresour Technol* 100: 866-71, 2009.
- LEITE, R. C. C., LEAL, M. R L. V. O biocombustível no Brasil. *Novos Estudos Cebrap*, São Paulo , n.78 , p.15-21, jul. 2007.
- MACEDO, I. C. A energia da cana-de-açúcar: doze estudos sobre a agroindústria da cana-de-açúcar no Brasil e sua sustentabilidade. São Paulo: Única, 2005.
- MANOCHIO, C. Produção de bioetanol de cana-de-açúcar, milho e beterraba: uma comparação dos indicadores tecnológicos, ambientais e econômicos. 2014, 35 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2014.
- MARTÍN, C.; MARCET, M.; THOMSEN, A.B. Comparison between wet oxidation and steam explosion as pretreatment methods for enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. *BioResources*, v. 3, 2008, p. 670-683.
- MASON, W. H., Process and apparatus for disintegration of wood and the like, U.S. Patent No. 1578609, 1926, 1655618, 1928.
- MATTOS, L. R.; SILVA, F. T. Steam explosion of sugar cane bagasse catalysed by H₃PO₄: I. Effect of temperature, time and acid content on sugarcane bagasse solubilization. 6th Brazilian Symposium Chemistry Lignins and other Wood Components, v. VII, 2001, p. 407-411.

- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Boletim Mensal dos Biocombustíveis nº106, 2016. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/1138769/1732805/Boletim+DBio+n%C2%BA+106+dezembro+de+2016.pdf/d0fd7bc5-b800-443e-a0f6-2959e7dd8a8e>>. Acesso em: 28 nov. 2017.
- MORJANOFF, P. J.; GRAY, P. P. Optimization of steam explosion as a method for increasing susceptibility of sugarcane bagasse to enzymic saccharification. *Biotechnology and Bioengineering*. v. 20, 1987, p. 733-741.
- MOSIER, N., WYMAN, C., DALE, B., ELANDER, R., Lee, Y.Y., HOLTZAPPLE, M., LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 96, 673–686, 2005
- NOVA CANA. Processos de fabricação do etanol. 2017a. Disponível em:<<https://www.novacana.com/etanol/fabricacao/>>. Acesso em: 28 nov. 2017.
- NOVA CANA. Produção do etanol de 2ª geração por hidrólise. 2017b. Disponível em:<<https://www.novacana.com/etanol/producao-por-hidrolise/>>. Acesso em: 28 nov. 2017.
- NYKO, D., GARCIA, J. L. F., MILANEZ, A. Y., DUNHAM, F. B. A corrida tecnológica pelos biocombustíveis de segunda geração: uma perspectiva comparada. *BNDES Setorial*, Rio de Janeiro, n. 32, p. 5-48, set. 2010.
- OCDE. Economic Assessment of Biofuel Support Policies. Paris, 2008. Disponível em: <<http://www.oecd.org/tad/agricultural-trade/40990370.pdf>>. Acesso em: 28 nov. 2017.
- OGATA, B.H. Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias. Tese de mestrado, Universidade de São Paulo, 2013.
- OLIVEIRA, J. G. Perspectivas para a Cogeração com Bagaço da Cana-de-Açúcar: potencial do mercado de carbono para o setor sucroalcooleiro paulista. Dissertação de mestrado apresentada à escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- OLIVEIRA, L. R. M. Estudo de alternativas de pré-tratamento e hidrólise do bagaço e palha de cana-de-açúcar para obtenção de etanol a partir de celulose. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo (USP). Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2012.
- OLIVÉRIO, J. L. A Dedini e o esforço privado nestes 40 anos de Proálcool, ou do engenho de açúcar à usina sustentável. Apresentação, São Paulo, 2016.
- OVEREND, R.P., CHORNET, E. Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments. *Phil. Trans. Soc. Lond. A* 321, 523-536, 1987.
- PACHECO, T. F. Produção de etanol: primeira ou segunda geração? EMBRAPA – Circular Técnica 04. Brasília, abr. 2011.

- PALMQVIST, E; HAHN-HÄGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. I: inhibition and detoxification. *Bioresour Technol* 74:17-24, 2000a.
- PALMQVIST, E; HAHN-HÄGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition. *Bioresour Technol* 74:25-33, 2000b.
- PELLEGRINI, L. F. Análise e otimização termo-econômica-ambiental aplicada à produção combinada de açúcar, álcool e eletricidade. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.
- PITARELO, A. P.; SZCZERBOWSKI, D.; ZANDONÁ FILHO, A.; RAMOS, L. P.; NDIAYE, P. M. Efeito da catálise fosfórica sobre o pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática do bagaço de cana. *Dossiê de pesquisa: Fontes renováveis. Copel*, 2010, p.163-182.
- PITARELO, A.P. Produção de Etanol Celulósico a Partir do Bagaço de Cana Pré-tratado por Explosão a Vapor, Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, pp. 162, 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, Unicamp. Tese de Doutorado, 447p, 2010.
- RAÍZEN. Etanol de segunda geração. 2017. Disponível em:<
<https://www.raizen.com.br/energia-do-futuro-tecnologia-em-energia-renovavel/etanol-de-segunda-geracao>>. Acessado em: 28 nov.2017.
- RAO, R. S., JYOTHI, C. P., PRAKASHAM, R. S., SARMA, P. N., RAO, L. V. Xylitol production from corn fiber and sugarcane bagasse hydrolysates by *Candida tropicalis*. *Bioresour Technol* 97:1974–8, 2006.
- REIS, C. V. dos. Produção heteróloga, caracterização biofísica e estrutural de xilose isomerases com potencial para aplicação na fermentação industrial de pentoses. 2017. 135 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
- RENEWABLES, BETA. PROESA. 2017. Disponível em:<
betarenewables.com/en/proesa/what-is-it>. Acessado em: 28 nov. 2017.
- RFA (Renewable Fuels Association). World fuel ethanol production. 2017. Disponível em:<
<http://www.ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/>>. Acesso em: 28 nov. 2017.
- ROCHA, FLR. Análise dos fatores de risco do corte manual e mecanizado da cana-de-açúcar no Brasil segundo o referencial da Promoção da Saúde. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Enfermagem)–Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.
- ROCHA, G.J.M.; MARTIN,C.; SILVA, V.F.N.; GOMES, E.O.; GONÇALVES, A.R. Mass balance of pilot-scale pretreatment of sugarcane bagasse by steam explosion followed by alkaline delignification. *Bioresour Technol*, v. 111, 2012, p. 447–452.

- ROSA, S. E. S.; GARCIA, J. L. F. O etanol de segunda geração: limites e oportunidades. Revista do BNDES, n. 32, p. 117-156. BNDES, Rio de Janeiro, dez. 2009.
- SAAD, M. B. W. Avaliação técnica e econômica preliminar da produção de etanol via hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar, 2010. 138 p.: fig. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.
- SANTOS, D.S. Produção de etanol de segunda geração por *Zymomonas mobilis* naturalmente ocorrente e recombinante, empregando biomassa lignocelulósica. Tese de Doutorado, UFRJ, 218 p., 2012.
- SANTOS, J. R. A.; SOUTO-MAIOR, A. M.; GOUVEIRA, E. R. Comparação entre processos em SHF e em SSF de bagaço de cana-de-açúcar para produção de etanol por *Saccharomices cerevisiae*. Química Nova, v. 22, p. 904-908, 2010.
- SASAKI, H.; OKUMURA, R.; ASAKAWA, A.; ASADA, C.; NAKAMURA, Y. Production of D-lactic acid from sugarcane bagasse using steam-explosion. Journal of Physics: Conference Series, v. 352, 2012, p. 1-10.
- SILVA, G. M. da. Avaliação de diferentes configurações de hidrólise enzimática e fermentação utilizando bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol 2G. 2015. 125 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) — Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.
- SILVERSTEIN, R. A. A Comparison of chemical pretreatment methods for converting cotton stalks to ethanol. Master's Thesis, Biological and Agricultural Engineering, North Carolina State University, 2004.
- SOARES, P. A.; OLIVÉRIO, J. L. O processo HDR Dedini hidrólise rápida. Workshop de etanol, Instituto de Economia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, São Paulo, 2008.
- SOLENZAL, A. I. N.; AROCHE, Y. O.; VERDE, M. V.; SANTANA, E. M.; MARTÍNEZ, E. A. Purificación de hidrolisado de bagaze de caña de azúcar com carbón activado y resinas de intercambio iónico. Ciencia y Tecnología Alimentaria, v. 5, n. 2, p. 124-128, 2006.
- TEIXEIRA, Fábio André et al. O processo de expansão da cana-de-açúcar e seus impactos sobre a qualificação do trabalhador: análise comparativa para os estados de Minas Gerais, Goiás, São Paulo, Paraná e Mato Grosso do Sul. 2015.
- TEIXEIRA, L. C.; LINDEN, J. C.; SCHROEDER, H. A. Optimizing peracetic acid pretreatment conditions for improved simultaneous saccharification and cofermentation (SSCF) of sugar cane bagasse to ethanol fuel. Renewable Energy. v.16, p. 1070-1073, 1999.
- UNICA DATA (União da Indústria de Cana-de-açúcar Data). Área cultivada com cana-de-açúcar, área total por estado. 2017. Disponível em:<
<http://www.unicadata.com.br/historico-de-area-ibge.php?idMn=33&tipoHistorico=5>>. Acesso em: 28 nov. 2017.

- UNICA e APEX BRASIL. Ethanol. 2017. Disponível em:<<http://sugarcane.org/sugarcane-products/ethanol>>. Acessado em: 28 nov. 2017.
- VESSIA, Ø. Biofuels from lignocellulosic material – in the Norwegian context 2010 – Technology, Potential and Costs. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2005.
- WANDERLEY, M. C. A.; MARTÍN, C.; ROCHA, G. J. M.; GOUVEIA, E. R. Increase in ethanol production from sugarcane bagasse based on combined pretreatments and fed-batch enzymatic hydrolysis. *Bioresource Technology*, v. 128, 2013, p. 448-453.
- XAVIER, M. The Brazilian sugarcane ethanol experience. Issue analysis 3, Washington, DC,. 11p. 2007.