ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO: ESTUDO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS E APLICAÇÕES DA LIGNINA

SECOND GENERATION OF ETHANOL: STUDY OF APPLICATIONS LIGNOCELLULOSIC MATERIALS LIGNIN

Joice Mariá Batista Alves[1]

Rita de Cássia Vieira Macri[2]

Resumo

Hoje o mundo se preocupa em obter fontes energéticas renováveis para diminuir o uso do petróleo e seus derivados, tanto pela dependência de uma fonte não renovável quanto pelo ambiental. O consumo de etanol de primeira geração obtido da sacarose da cana-de-açúcar se tornou cada vez maior com o apoio do governo, com a criação do Próalcool nos anos 70, o surgimento dos veículos *flex,* primeiro com carros agora também com motos. A produção mundial de etanol é alta, mas devido a essa série de aumento no consumo deste combustível, se torna muito importante o aumento da produção. A busca por novas fontes energéticas fez a biomassa ganhar espaço, sendo utilizada diretamente para cogeração de energia na forma de queima como também na produção de novos combustíveis, como o etanol celulósico. Como todo processo visa a ausência de resíduos ou aproveitamento destes, no caso do etanol celulósico o principal resíduo obtido é a lignina. Estudos realizados abordam técnicas eficientes para remoção e produção.

Palavras-chave: Etanol lignocelulósico, lignina, pré-tratamento.

Abstract

The world today is concerned to get renewable energy sources to reduce the use of petroleum and its derivatives, either by subjection to a nonrenewable source or the environmental aspect. The consumption of first generation ethanol got from sucrose of the sugar cane has increased with government´s support, with the creation of Proálcool in the 70´s, the emergence of flex-fuel vehicles, first with cars and now also with motorcycles. The global ethanol production is high, but due to this range of increase in the consumption, the increasing the production has become very important. The search for new energy sources

[1] Tecnóloga em Biocombustíveis. FATEC-JB. joice.alves@fatec.sp.gob.br

[2] Bacharel em Química. UNIFEB –BARRETOS. Docente da FATEC - JB. pro.ritacvm@gmail.com

gave biomass space, which has been used straight for cogeneration of energy on burning and also in the production of new fuels, such as cellulosic ethanol. Considering that every process aims for the absence of waste or use of them, in the case of cellulosic ethanol the main waste obtained is the lignin.
Performed studies approach efficient techniques to clearance and production.

Keywords: *Lignocellulosic Ethanol, lignin, pretreatment.*

1 Introdução

O Brasil se consolidou mundialmente como detentor da tecnologia de ponta para a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar embora os Estados Unidos sejam os maiores produtores, o custo do etanol brasileiro é relativamente menor.

Entre algumas alternativas pesquisadas a que mais se adequaram às necessidades foi o etanol, por ser um combustível eficiente e de baixo custo. No Brasil o etanol é produzido à partir da cana-de-açúcar a um custo de US$0,22/L, porém existe a forte concorrência com outro grande produtor de etanol, os Estados Unidos produzindo etanol a partir do milho ao custo de US$0,35/L (VIEGAS, 2010).

Desde a criação do Próalcool – Programa Nacional do Álcool em 1975 cuja primeira fase o consumo se dava em adicionar uma parte de etanol na gasolina, em 1979 o governo apoia a produção e uso do etanol como combustível substituto à gasolina, desde então o consumo de etanol no país tem aumentado significativamente (SILVA, 2010; MICHELLON *et al.,* 2008).

Para aumentar a produção sem que haja a necessidade de aumentar a área de cultivo foram direcionadas pesquisas a fim de encontrar novas fontes, sendo os resíduos agroindustriais as fontes com disponibilidade e em quantidade suficiente para a produção de biocombustíveis, neste caso o etanol celulósico, tenho conhecimento do processo e da fonte a ser utilizada o passo subsequente é a viabilização do processo.

O processo para a obtenção de etanol celulósico pode ocorrer de duas formas: hidrólise ácida ou enzimática, esta última normalmente é precedida de pré-tratamento, visando a remoção da lignina possibilitando maior eficiência ao ataque enzimático (FERREIRA, 2011; SILVA, 2010).

A lignina por sua vez é um constituinte da parede celular dos vegetais, cuja similaridade na constituição química em diversas plantas, embora de estrutura diferente, está

presente em quantidades variadas de acordo com cada planta (HERNÁNDEZ, 2008). Por ser encontrada com certa facilidade na indústria, a lignina tem algumas aplicações, como para fins energéticos por ser um composto orgânico disponível na forma dissolvida do resíduo do processo de obtenção de celulose (SAVAGE, 2009).

2 Programa Próalcool e Etanol da cana-de-açúcar

Embora o petróleo seja conhecido a muitos anos, somente no século XIX é que passou a ter relativa importância chegando a participar com quase 50% da energia primária do mundo nos anos 70 (Agência Nacional e Energia Elétrica, 2005). Neste período ocorreu a primeira crise do petróleo, o Brasil como outros países se viram com a necessidade de encontrar fontes alternativas ao petróleo, a fim de não estarem tão dependentes, surgem então o Próalcool – Programa Nacional do Álcool.

Neste período o combustível etanol era adicionado em uma pequena parte a gasolina, quando em 1979 ocorre a segunda crise do petróleo, o etanol passa a ser utilizado como substituinte a gasolina, sendo o Brasil pioneiro nesta substituição. Desde então o país vem desenvolvendo tecnologia na produção de etanol oriundo da sacarose, um processo bem estabelecido e de menor custo e maior produtividade (PACHECO, 2011). Embora o processo seja de sucesso, ainda há condições de aprimoramentos e redução de custos, sendo realizadas pesquisas nas áreas de melhoramento genético para obter cultivar com maior teor de sacarose, melhor controle de pragas e contaminantes no processo, entre outras inovações.

Com o surgimento dos automóveis *flex* e com as exigências do Protocolo de Kyoto, há uma perspectiva de aumento no consumo de etanol combustível, prevendo este aumento nos últimos anos além de pesquisas para melhorar a produtividade do etanol da cana-de-açúcar ou etanol de primeira geração, vários pesquisadores direcionaram suas pesquisas para o etanol celulósico ou de segunda geração.

3 Etanol de Segunda Geração e seus processos

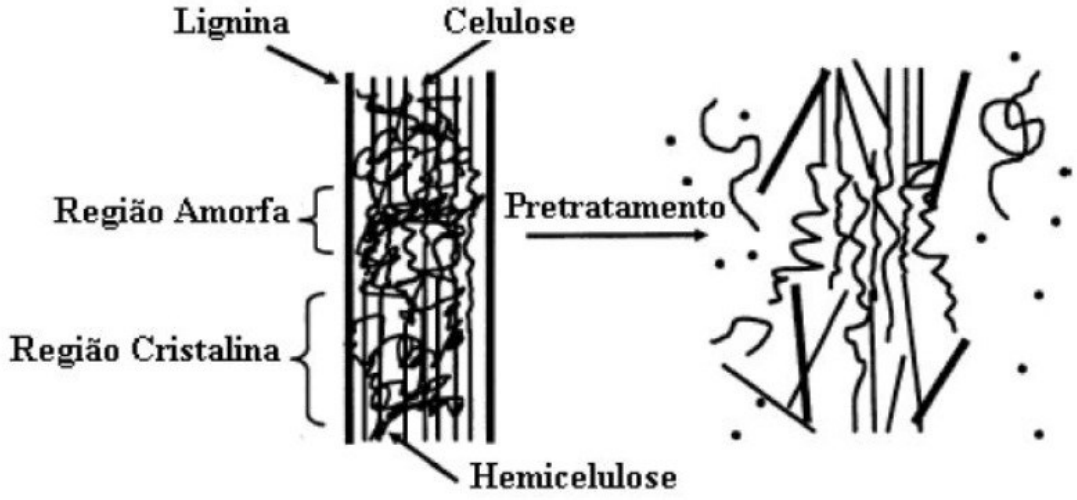
A biomassa é uma fonte de energia, podendo ser obtida de resíduos florestais, vegetais, resíduos industriais, urbanos. Devido à alta disponibilidade deste tipo de material,

vários estudos tenderam ao uso destes resíduos como fonte energética para a produção de etanol de segunda geração. Composto por celulose e hemicelulose, este substrato se torna de grande interesse industrial devido à facilidade de fermentação após hidrólise do arcabouço celulósico. Apesar disso, a dificuldade vem sendo obter vias hidrolíticas eficientes em desconstruir tais moléculas (WILLATS *et al.,* 2001).

O termo combustível embora muito atual data sua ideia inicial no século XIX. O etanol celulósico ou etanol de segunda geração foi fabricado pela primeira vez na Alemanha em 1898, onde foram utilizados 100 quilos de cavacos de madeira e através de hidrólise ácida obtiveram 7,5 litros de etanol. Os Estados Unidos desenvolveram em laboratório o feito alemão, porém em 1932 a Alemanha desenvolveu o Processo Scholler que utilizava ácido sulfúrico diluído, pois a Alemanha foi forçada a produzir seu próprio combustível na Segunda Guerra (FAIRBANKS, 2009).

Embora alguns períodos não relatassem avanços, desde que o etanol celulósico foi descoberto, várias pesquisas visam melhorar o rendimento desta produção. Segundo Mosier *et al.* 2005, a etapa de pré-tratamento é de suma importância para o processo de hidrólise. A Figura 1 exemplifica como se torna a estrutura após o pré-tratamento.

FIGURA 1. Representação dos efeitos do pré-tratamento no material lignocelulósico (MOSIER *et al.,* 2005).



Hoje a lignina possui grande interesse de mercado como fonte de energia ou matéria-prima para a formação de outros produtos como ração animal e outros.

Os pré-tratamentos se dividem em: químicos, físicos, biológicos e combinados. Cada qual com características particulares, temperaturas e pressões adequadas para obterem o

melhor resultado. Atualmente é muito comum o método de ácido diluído que tem um custo compatível com a sua rentabilidade (FERREIRA, 2011).

Embora os pré-tratamentos químicos sejam realmente eficientes, a problemática são os resíduos químicos produzidos que além de poluentes produzem produtos inibitórios a fermentação, no caso de ácidos ainda há os problemas com a manutenção dos aparelhos que se torna mais cara devido à corrosão (CORTEZ *et al.,* 2009).

Atualmente existem vários estudos para as enzimas do pré-tratamento, linina-peroxidase (Li-P), manganês peroxidase (Mn-P) e lacase são as mais estudadas por sua ação na lignina, principalmente a lacase que é uma enzima ligninocelulolítica que degrada os compostos fenólicos e lignina, liberando fenoxila que pode ser convertidos em quinona (LEONOWICZ *et al.,* 2001).

A seguir a Tabela 1 apresenta de forma simplificada os tipos de pré-tratamentos conhecidos e suas características.

TABELA 1. Processos de Pré-Tratamento da Biomassa.

Processo	Descrição	Tempo de Reação.	Rendimento de Xilose.	Custo *
		Físicos		
Explosão a vapor	A biomassa triturada é tratada com vapor (saturado, 160 - 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%	+
Hidrólise alcalina	Pelo uso de bases, como hidróxidos de sódio ou cálcio.	2 min.	60% - 75%	++
Organosolv	Uma mistura de um solvente orgânico (metanol, bioetanol e acetona, por exemplo) com um catalisador ácido (H_2SO_4, HCl) é usada para quebrar as ligações internas da lignina e da hemicelulose.	40-60 min.	70% - 80%	
		Biológicos		
	Utilização de fungos para solubilizar a lignina. Geralmente, é utilizado em combinação com outros processos.			
		Combinados		
Explosão a vapor catalisada	Adição de H_2SO_4 (ou SO_4) ou CO_2 na explosão a vapor pode aumentar a eficiência da hidrólise enzimática, diminuir a produção de compostos inibidores e promover uma remoção mais completa da hemicelulose.	1 - 4 min.	88%	-
Afex (*ammonia fiber/freeze explosion*)	Exposição à amônia líquida a alta temperatura e pressão por um certo período de tempo, seguida de uma rápida descompressão.		50% - 90%	
Explosão de CO_2	Similar à explosão de vapor.		75%	

* O sinal + indica vantagens no processo. FONTE: FERREIRA, 2011. Adaptação de HAMELINCK *et al.,* 2005.

Após o pré-tratamento ocorre a etapa de hidrólise da biomassa, podendo ser realizada diretamente com ácido ou por via enzimática. A etapa de hidrólise ácida pode ser dividida em duas partes.

1ª Etapa: Obtenção de pentoses e furfural.

$(C_5H_8O_4)_n$ + n H_2O → n $C_5H_{10}O_5$

PENTOSANAS PENTOSES

n $C_5H_{10}O_5$ → $C_5H_4O_2$ + 3 H_2O

pentoses furfural

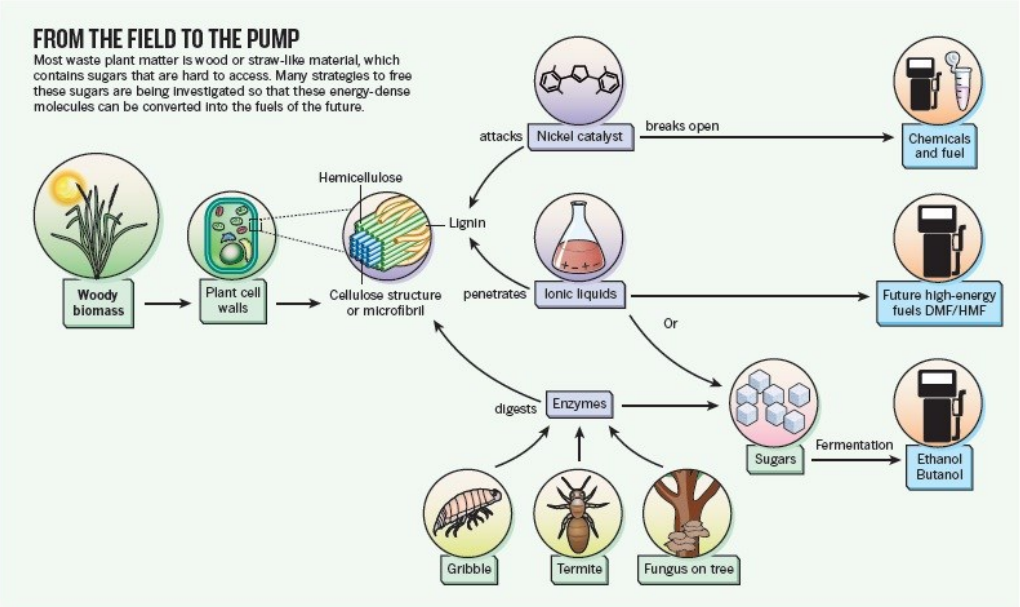
2ª Etapa: Obtenção de glicose.

$(C_6H_{10}O_5)_n$ + n H_2O → n $C_6H_{12}O_6$

celulose glicose

É importante ressaltar que o reator deve ser adequadamente preparado para oferecer as condições ideais de temperatura e da concentração do ácido, caso contrario a formação e produtos secundários que podem ser favorecidas devido a degradação da glicose ou do furfural. Para melhor exemplificar o processo a Figura 2 apresenta um fluxograma das etapas subsequentes.

FIGURA 2: Fluxograma das rotas de produção de etanol de segunda geração e os produtos gerados (SANDERSON, 2011).



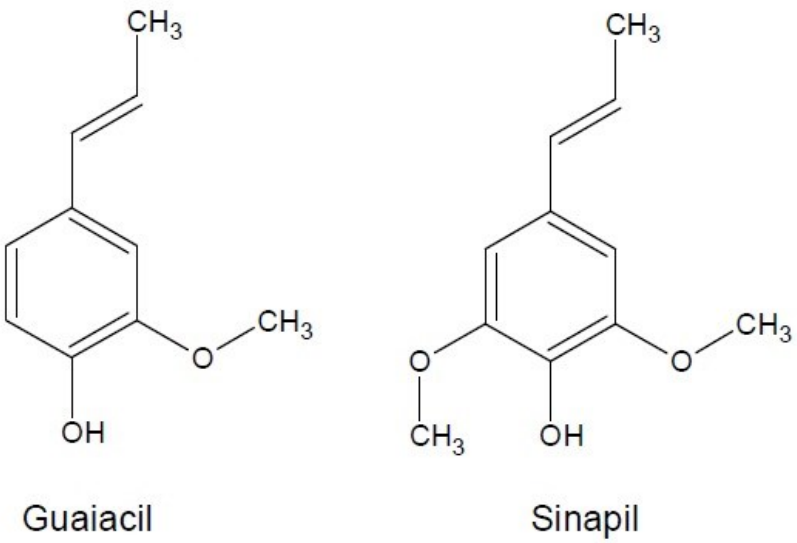
.

4 Lignina: De problema a solução

A lignina é um constituinte da parede celular dos vegetais e possui composição química similar nos diversos tipos de plantas, apresentando diferença estrutural. É formada por compostos aromáticos, o que torna a extração sem degradação muito difícil.

Basicamente constituída por dois compostos; Guaiacil e Sinapil. A lignina guaiacil se encontra na grande maioria das madeiras coníferas e a lignina guaiacil-sinapil é típica das madeiras folhosas. As ligninas das gramíneas como a cana-de-açúcar possuem menor grau de polimerização e diferente reatividade em relação a lignina das madeiras (HERNANDEZ, 2008). Na Figura 3 estão apresentadas as duas estruturas básicas da lignina.

FIGURA 3: Estrutura química dos compostos básicos da lignina.



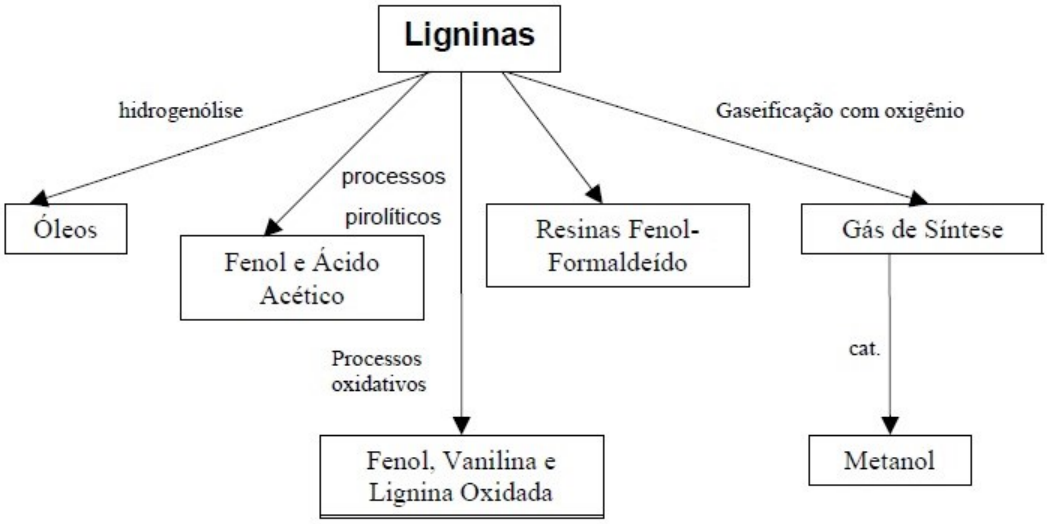
A lignina pode ser removida de várias formas como nos pré-tratamentos citados, após a remoção são arrastados uma série de outros compostos recebendo o nome de licor negro. Este licor apresenta composição diversificada de acordo com local e espécie da madeira utilizada, assim como a concentração de sólidos solúveis contribuem para alteração das propriedades físicas como a reologia-viscosidade e poder calorífico (HERNANDEZ, 2008).

A lignina de alta qualidade pode ser dividida em três principais categorias: energia, matérias e produtos químicos (SAVAGE, 2009). Devido seu alto poder calorífico é um excelente combustível, pode ser utilizada como ração animal, alguns e seus derivados se apresentam na forma de colóides e podem ser utilizados como dispersantes (KLOCK, 2005).

Segundo Fioravanti (2011) 5,4 milhões de litros de etanol são obtidos de 30 mil toneladas de palha, que estão representadas por celulose e hemicelulose, e 13 mil toneladas de pellets de lignina.

Embora a remoção da lignina via enzimática seja um processo demorado para a escala industrial, mostra-se muito eficiente quanto a remoção e a não degradação do material, possibilitando a obtenção do licor negro, como é chamado o resíduo contendo lignina e outras substâncias resultantes do processo de deslignificação, produzindo lignina de melhor qualidade, essencial para os produtos formados posteriormente (SCHUCHARDT *et al.* 2001). Na figura 4 se apresenta fluxograma de produtos obtidos a partir da lignina.

FIGURA 4: Fluxograma de produtos originados da lignina (SCHUCHARDT *et al.* 2001).



Conforme apresentado no fluxograma acima através de diversas rotas podem ser obtidos diversos produtos de lignina.

5 Resultados e Discussões

No presente trabalho foram discutidas as formas de produção de etanol celulósico e obtenção do seu resíduo, a lignina se apresentou como grande impedimento para o sucesso do ataque a celulose, porém este resíduo é visto como uma fonte interessante de energia e matéria-prima de outros produtos.

As diversas formas de remoção da lignina no processo podem influir diretamente no produto final obtido para a fermentação, ou seja, quanto maior a eficiência na remoção da lignina melhor será a obtenção do etanol, este processo pode inibir a fermentação ou favorecer a formação de produtos secundários, ocasionando perdas no processo (FERREIRA, 2011).

É importante ressaltar que a remoção da lignina é primordial para a obtenção do etanol lignocelulósico, porém, quando se tratar de reutilizar a lignina removida do processo, é necessário o cuidado pra que preserve o material, pois a lignina é rica em compostos fenólicos que são facilmente oxidados, quanto maior a oxidação do produto menor será o valor agregado a seus subprodutos, pois a viabilidade de uso para produtos de maior valor no mercado cai de acordo com a oxidação da lignina obtida.

6 Conclusões

O etanol de segunda geração é o combustível do futuro devido a aplicações biotecnológicas aplicadas no processo, como a organização industrial para a produção do mesmo, além de ser uma excelente saída para a reutilização de resíduos agroindustriais.

Por sua vez o processo de produção deste novo combustível gera resíduo como todo processo, a viabilidade de reuso do resíduo para outros fins e principalmente pra fins energéticos, desde que se atendo as exigências de preservação do material obtido.

É a biotecnologia auxiliando o setor de biocombustíveis, pois com o uso de suas tecnologias é possível obter melhores resultados na produção destes novos combustíveis como o etanol celulósico que ainda não é competitivo com o etanol tradicional, como também na recuperação dos resíduos obtidos deste processo, como a lignina um importante composto energético.

7 Referências

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Petróleo. p.111 – 118. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/07-Petroleo(2).pdf>. Acessado em 24 set. 2011.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia.** Campinas, SP. Editora da Unicamp, 2009.

FAIRBANKS, M. **Demanda internacional fica aquém do previsto e preços despencam.** Revista Química e derivados .edição nº483. Março de 2009. Disponível em < http://www.quimica.com.br/revista/qd483/bio/bio03.html>. Acessado em 25 set. 2011

FERREIRA, C.F. Hidrólise enzimática no processo de geração e cogeração de energia. Trabalho de Graduação para a obtenção do título de Tecnólogo em Biocombustíveis. Fatec de Jaboticabal, 2011.

FIORAVANTI, C. O etanol que mobiliza o mundo. **Politica de C & T – FAPESP**. Ed. 187. Set. 2011.

HAMELINCK, C. N.; HOOIJDONK, G. V.; FAAIJ, A. P. C. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. **Biomass and Bioenergy**, n. 28 p. 384-410, 2005. Disponível em: <http://www.star-info/pdf/bdocs/transport/Bioethanol_Biomass.pdf.>. Acesso em: 26 set. 2011.

HERNÁNDEZ, J. A. **LIGNINA ORGANOSOLV DE *Eucalyptus dunnii* MAIDEN, ALTERNATIVA PARA A SINTESE DE ADESIVOS DE POLIURETANO PARA MADEIRA.** Tese apresentada ao curso de Pós Graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, como requisito para a obtenção do Titulo de "Doutor em Engenharia Florestal", Área de Concentração de Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais. Curitiba, Paraná, 2008.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira.** Curitiba, 2005. Disponível em:< http://mariloureiro.net/ciencia/ biomass/quimicadamadeira.pdf>. Acesso em 29 set. 2011.

LEONOWICZ A, CHO NS, LUTEREK J, WILKOLAZKA A, WOJTAS-WASILEWSKA M, MATUSZEWSKA A, HOFRICHTER M, WESENBERG D, ROGALSKI J. **Fungal laccase: Properties and activity on lignin.** J. Basic Microbiol., 41:185-227. 2001.

MICHELLON, E.; SANTOS, A. A. L.; RODRIGUES, J. R. A. **Breve descrição do proálcool e prespectivas futuras para o etanol produzido no Brasil.** 2008. Disponível em: <http://www.sober.org.br/palestra/9/574.pdf>. Acessado em: 18 set. 2011.

MOSIER,; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y.Y.; HOLTZAPPLE, M. LADISCH. **Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass.** Bioresource Technology. p. 673 – 686. 2005. Disponível em:< http://stl.bee. oregonstate.edu/courses/ethanol/restricted/MosierETAL2005.pdf> Acessado em 27 set. 2011.

PACHECO, T. F. **Produção de etanol: Primeira ou Segunda Geração.** Circular Técnica 04, p. 1 – 6. 2011.

SANDERSON, K. Lignocellulose A chewy problem. **Nature**, vol. 474, p. 12-14. 23 jun. 2011.

SAVAGE, D. LignoBoost: lignin from pulp mill black liquor. Results Pulp and Paper, n. 3, p.22-23, 2009.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? **Química Nova**, vol. 24, nº 2, p.247-251. 2001.

SILVA, N. L.C. **Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose.** Dissertação apresentada Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos para a obtenção do Grau de Mestre em Ciências (*M.Sc*). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

VIEGAS, T. **Competitividade internacional do etanol brasileiro**: oportunidades e ameaças. Rio de Janeiro: Infopetro, Instituto de Economia: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

WILLATS, W.G.T; MCCARTNEY, L.; MACKIE, L. & KNOX, P. Pectin: cell biology and prospects for functional analysis. Plant molecular Biology 47:9-27. 2001.