Ciência & Tecnologia
Fatec-JB
ISSN: 2178-9436

RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS UTILIZADOS PARA FABRICAÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO

AGRO-INDUSTRIAL WASTES USED FOR SECOND-GENERATION ETHANOL PRODUCTION

Mariana dos Santos Vicente[I]
Matheus Vicente[II]
Marco Antônio Vicente[III]
Leonardo Lucas Madaleno[IV]

RESUMO

Diante dos desafios climáticos impostos nos últimos anos, faz com que a redução da quantidade de gases de efeito na atmosfera se torne prioridade para a maioria dos países. A produção de biocombustíveis se torna aliado desta estratégia nos esforços de redução das emissões dos gases. Dentro deste contexto, o objetivo da presente revisão de literatura foi verificar o uso de resíduos agroindustriais para a produção de etanol de segunda geração ou 2G disponíveis, como forma ambiental correta de destinação. Para tanto, foi realizada revisão de literatura sobre o status da produção de etanol 2G no Brasil, com base principalmente em bagaço de cana-de-açúcar e as principais dificuldades encontradas. Além disso, outros resíduos culturais como de banana, café, citros, algodão, soja, denominadas não-convencionais foram abordadas e verificou-se que a produção do biocombustível celulósico é economicamente viável. É descrita a produção de etanol 2G com dois tipos de resíduos de culturas diferentes na mesma metodologia. Ademais, para tornar a produção de etanol 2G mais rentável, existe a possibilidade de se juntar outros biocombustíveis como biodiesel e biogás que seriam produzidos na mesma biorrefinaria, com resíduos que sobram da produção do álcool celulósico. O etanol 2G é um dos caminhos para produção de energia mais sustentável e, mais importante, dará destinação ambiental aceitável a resíduos considerados sem valor econômico.

Palavras-chave: etanol celulósico; biocombustíveis; restos culturais; destinação correta; biorrefinaria.

ABSTRACT

In light of the climate challenges faced in recent years, reducing the concentration of greenhouse gases in the atmosphere has become a top priority for most nations. Biofuel production has emerged as a crucial strategy in this effort to mitigate emissions. Within this context, the aim of this review was to assess the potential use of agro-industrial residues for the production of second-generation (2G) ethanol as an environmentally sustainable disposal method. A comprehensive literature review was conducted on the current status of 2G ethanol production in Brazil, with a particular focus on the utilization of sugarcane bagasse and the main obstacles encountered in the process. Additionally, non-conventional agricultural residues, such as those from banana, coffee, citrus, cotton, and soy, were examined, revealing

[I] Tecnóloga em Gestão Ambiental, Fatec Nilo De Stéfani, vicentemariana7@gmail.com
[II] Engenheiro de Produção, Embraer, mateusviente2008@hotmail.com
[III] Técnico em Mecânica e elétrica, Raízen, Usina Bonfim, vicentemarco293@gmai.com
[IV] Doutorado em Agronomia (Produção Vegetal), Fatec Nilo De Stéfani, leonardo.madaleno01@fatec.sp.gov.br

Ciência & Tecnologia
Fatec-JB
ISSN: 2178-9436

that the production of cellulosic biofuel from these sources is economically viable. The study also describes the production of 2G ethanol using two different crop residues under a common methodology. Furthermore, to enhance the profitability of 2G ethanol production, the integration of other biofuels such as biodiesel and biogas—produced from the residual by-products of cellulosic ethanol—within the same biorefinery is proposed. Second-generation ethanol represents a pathway toward more sustainable energy production and, importantly, provides an environmentally sound solution for the disposal of waste materials otherwise deemed to have no economic value.

Keywords: cellulosic ethanol; biofuel; plant remains; correct disposal; biorefineries;

Data de submissão do artigo: 04/10/2024.
Data de aprovação do artigo: 29/11/2024.
DOI: 10.52138/citec.v16i1.394

1 INTRODUÇÃO

No cenário atual de crescente preocupação com a sustentabilidade e a busca por fontes de energia renováveis, os resíduos agroindustriais têm ganhado destaque como matéria-prima promissora para a produção de biocombustíveis, como o etanol de 2ª geração ou E2G. Os resíduos, muitas vezes subaproveitados ou descartados de forma inadequada, apresentam potencial significativo para a produção de energia limpa e renovável, contribuindo para a redução da dependência de combustíveis fósseis e para a mitigação das emissões de gases de efeito estufa.

O E2G pode ser produzido a partir de materiais lignocelulósicos, como palha e bagaço de cana-de-açúcar, resíduos de madeira e outras biomassas não alimentares. O etanol de resíduos difere do etanol de primeira geração, que é produzido principalmente a partir de matérias-primas açucaradas e amiláceas/feculenta, encontrados em culturas como cana-de-açúcar e milho, respectivamente (Jacobus *et al.,* 2021).

A fabricação de E2G envolve etapas complexas que requerem otimização de processos, que incluem a de pré-tratamento da biomassa, a hidrólise enzimática para a quebra da celulose e hemicelulose em açúcares simples, destoxificação, preparo do mosto, fermentação dos açúcares por microrganismos específicos e, finalmente, a destilação e purificação do etanol produzido (Broda; Yelle; Serwańska, 2022).

No contexto de redução de impactos de mudanças climáticas, os resíduos agroindustriais surgem como alternativa viável e sustentável para a produção de E2G, pois oferecem fonte de biomassa renovável e, frequentemente, disponível em elevada quantidade (Broda; Yelle; Serwańska, 2022). Além disso, a utilização desses resíduos para a produção de biocombustíveis pode proporcionar benefícios econômicos, sociais e ambientais, contribuindo para o desenvolvimento regional, a geração de empregos e a redução da emissão de carbono associada aos combustíveis fósseis.

O objetivo desta revisão de literatura é explorar o potencial dos resíduos agroindustriais na fabricação de E2G, analisando as principais tecnologias empregadas, processos envolvidos, desafios e as oportunidades associados a essa abordagem, bem como os impactos econômicos, sociais e ambientais.

Ciência & Tecnologia
Fatec-JB
ISSN: 2178-9436

2 PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO A PARTIR DOS RESÍDUOS

A crescente demanda por energia renovável e a necessidade de redução das emissões de gases de efeito estufa têm impulsionado a busca por alternativas sustentáveis de produção de biocombustíveis. Nesse contexto, os resíduos agroindustriais surgem como importante fonte de matéria-prima para a produção de Etanol de 2ª Geração (E2G), também conhecido como etanol celulósico (Correia *et al*., 2024). Nas últimas décadas, o uso de combustíveis fósseis para a produção de energia tornou-se causa de preocupação para a humanidade.

Os resíduos agroindustriais são subprodutos gerados durante o processamento de matérias-primas agrícolas, como a cana-de-açúcar, milho, trigo e outras culturas (Medeiros *et al.,* 2023). Estes resíduos incluem, entre outros, palha, bagaço, cascas e folhas que são geralmente descartados ou queimados, causando impactos ambientais negativos Correia *et al.* (2024).

O E2G é produzido a partir da conversão de componentes celulósicos presentes nos resíduos agroindustriais em etanol (Tabela 1). Este processo envolve a utilização de enzimas para hidrólise da celulose e a hemicelulose em açúcares fermentáveis, que são posteriormente convertidos em etanol por micro-organismos que realizam a fermentação. Embora a estrutura lignocelulósica seja abundante há outros componentes denominados de cinzas (cálcio, potássio e magnésio) e extrativos que podem influenciar o processo de produção de etanol 2G (Pascoli *et al.*, 2021).

O etanol celulósico tem possibilidade de expansão no mundo por aproveitar os resíduos agrícolas, inclusive das matérias-primas tradicionais, como bagaço, palha e restos culturais. Os Estados Unidos e o Brasil juntos produzem 80% do etanol comercializado no mundo (Kunwer *et al.*, 2022). O Brasil utiliza matéria-prima açucarada (cana-de-açúcar). Enquanto os Estados Unidos as amiláceas (milho), sendo matérias-primas consideradas para a primeira geração de produção do biocombustível.

Há diversos países com interesses na produção do etanol 2G, com diversos tipos de materiais. Nos Estados Unidos o interesse na produção de etanol da biomassa é elevado. Apesar de poucas iniciativas em grande escala, corporações como Poet e Dupont, New Energy Blue anunciaram em julho de 2021 o plano de construir biorrefinarias em escala industrial. O modelo de produção seria o processo Inbicon, que produz um co-produto de lignina para uso como biocombustível sólido e possibilidade de utilização do xilitol para aplicações na indústria alimentícia (Hoang; Nghiem, 2021).

No Brasil existem três unidades industriais que produzem o etanol 2 G, a GranBio (São Miguel dos Campos, Alagoas), e Raízen (Piracicaba, São Paulo) (Gomes; Vaz Júnior; Gurgel, 2024) e Raízen (Guariba, São Paulo). O país possui diferentes resíduos agroindustriais, como o bagaço da cana-de-açúcar, utilizado nas três unidades de 2G e potencial para uso de resíduos de arroz (palha), e do milho (espiga e folhas) (Faria; Carvalho; Conte-Junior, 2024). Os custos de produção são ainda elevados, principalmente em relação aos equipamentos que fazem o manejo do bagaço, pré-tratamento e uso de enzimas. Além disso, muitas iniciativas são focadas na seleção de micro-organismos e otimização de produção de enzimas para hidrólise e processo de fermentação industrial (Lopes *et al.*, 2016).

Na Europa há três indústrias de etanol 2G que operam com 28% da capacidade e cinco outras plantas em construção na Finlândia, Itália, Áustria, Romênia e Bulgária (Hoang; Nghiem, 2021). Enquanto na Ásia e restante do mundo as matérias-primas açucaradas e amiláceas ainda têm a predominância na produção do biocombustível. Apesar disto, o etanol 2G tem ganhado interesse governamental, de empresas e da pesquisa científica nas últimas duas décadas, sendo

Ciência & Tecnologia
Fatec-JB
ISSN: 2178-9436

percebido pelo público como matéria-prima não competitiva com o setor alimentício, podendo ajudar na mitigação das mudanças climáticas (Broda; Yelle; Serwańska, 2022).

Em destaque o Brasil possui muitos tipos de biomassa que poderiam ser aplicados a síntese de etanol 2G. Não se pode deixar de mencionar o etanol 3G, obtido através de algas, se destaca pela elevada eficiência fotossintética, menor competição como recursos agroindustriais, porém a produção comercial em escala ainda requer tecnologia mais avançada. Então, os resíduos de mamão, banana, babaçu e outros podem ser investigados e incrementados na produção do biocombustível (Faria; Carvalho; Conte-Junior, 2024).

Tabela 1 - Composição (base seca) de matérias-primas de biomassa e a produção teórica de etanol através da bioquímica de conversão

Matérias-primas Lignocelulósicas	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Produção de etanol (L TM^{-1})
Produtos Florestais				
Madeira dura	46,2	29,2	22,0	546
Madeira mole	41,2	26,8	29,8	493
Culturas para energia				
Salgueiro	42,5	22,0	26,0	467
Eucalipto	54,1	18,4	21,5	524
Álamo	52,1	27,5	15,9	576
Pinos	46,0	25,5	20,0	518
Resíduos Agrícolas				
Milho	35,2	25,1	23,7	437
Palha de arroz	43,4	27,9	17,2	517
Palha de cevada	41,0	26,6	21,3	490
Palha de trigo	37,0	26,5	14,0	460
Bagaço de cana	41,6	25,1	20,3	483

Fonte: (Hoang; Nghiem, 2021, p.6)
TM = Tonelada métrica

2.1 Métodos de produção de etanol 2G

Há duas opções para a conversão da biomassa em etanol. Na primeira opção, a celulose e a hemicelulose são hidrolisadas para açúcares fermentescíveis, os quais são subsequentemente transformados em etanol através da fermentação (De Souza Dias *et al.*, 2015). Na segunda opção, a biomassa é submetida ao processo denominado gaseificação. Neste, a matéria-prima é aquecida sem oxigênio ou com oxigênio, significantemente abaixo do normalmente requerido para completa combustão. O produto resultante é um gás os quais são predominantes CO e H_2. Os produtos gasosos são denominados gás síntese ou singás, os quais são convertidos em etanol através da via fermentativa ou de catálise química. A primeira opção de processamento da biomassa é geralmente referida como plataforma de açúcar e a segunda de plataforma singás (Hoang; Nghiem, 2021).

Na via do açúcar, mais conhecida e aplicada no Brasil, o princípio é a hidrólise do material lignocelulósico, com aplicação de pré-tratamento e/ou adição de enzimas no tratamento da matéria-prima para quebra da celulose e hemicelulose. A hidrólise resulta, principalmente, em monômeros de glicose, xilose e compostos inibidores da fermentação (Faria; Carvalho; Conte-Junior, 2024).

Em seguida é realizada a destoxificação (Pascoli *et al.*, 2021), preparo do mosto, fermentação, seguida da destilação e retificação para produção de etanol hidratado. O hidratado

Ciência & Tecnologia
Fatec-JB
ISSN: 2178-9436

pode ser utilizado no Brasil para os carros flex, que funcionam com qualquer mistura de etanol e gasolina (Padilha-Padilha *et al.*, 2021). Por fim, é realizada a desidratação do hidratado para a produção do etanol anidro, que é utilizado para mistura com a gasolina em diversos países entre 10% (KUNWER *et al.*, 2022) até 40% de concentração, com ajustes em peças nos carros movidos somente à gasolina para adaptação a concentrações do álcool mais elevadas (Mohammed *et al.*, 2021).

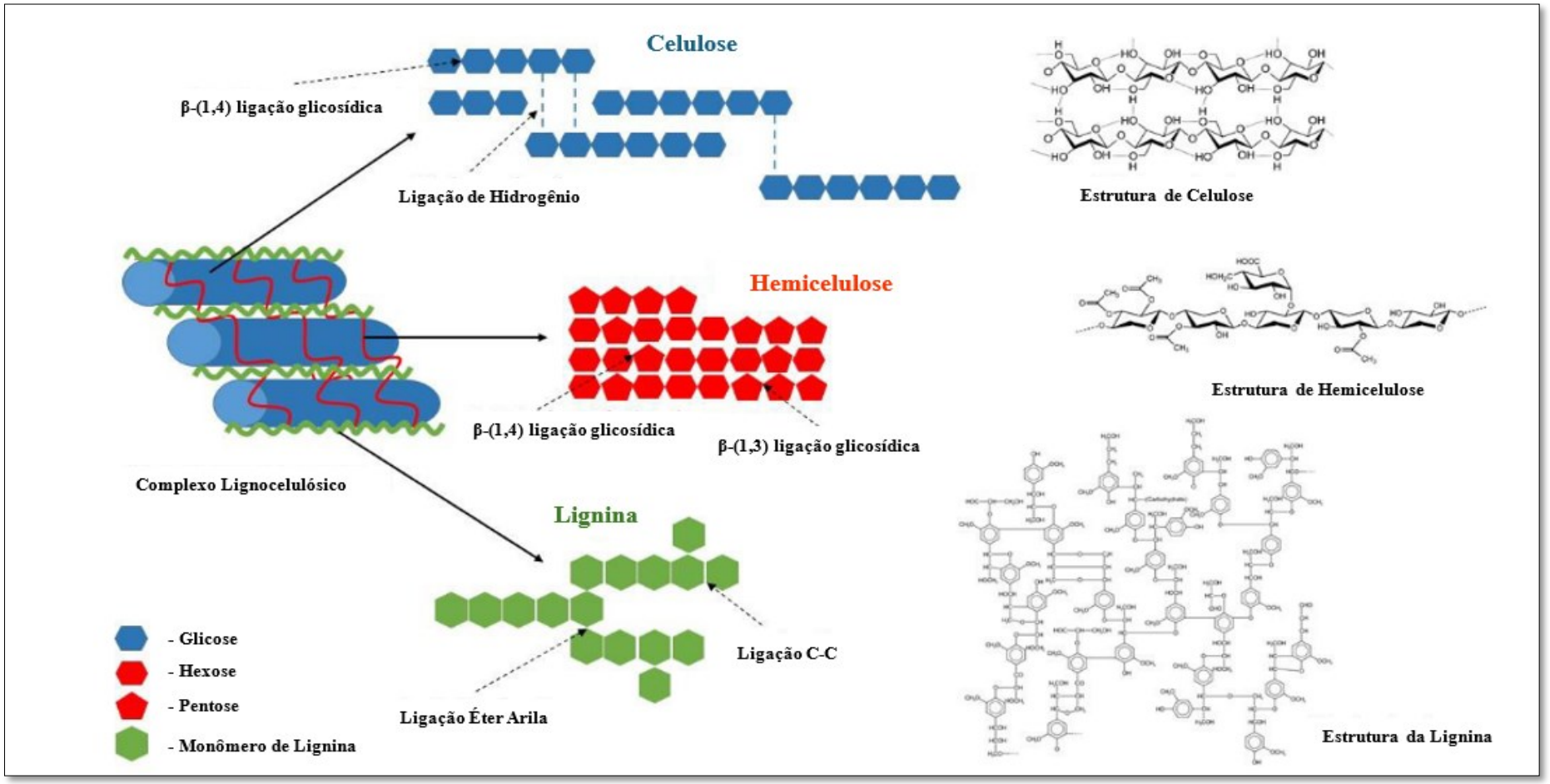
Para cada etapa de produção de etanol 2G pela via de açúcar existe gargalo tecnológico com desenvolvimento de estratégias que possibilitam o aprimoramento da produção. O pré-tratamento é utilizado por causa da rigidez da biomassa que impede a efetividade de ação das enzimas. Diferentes técnicas (incluindo física, química, físico-químicas e biológicos são empregados com o objetivo de extração de componentes da fração lignocelulósica (Gomes; Vaz Júnior; Gurgel, 2024). O pré-tratamento da biomassa pode envolver a moagem, trituração e/ou explosão da biomassa para reduzir o tamanho das partículas. Para este fim, existe a utilização de ácidos, bases ou solventes orgânicos para remover a lignina, hemicelulose e outras substâncias que dificultam a digestão enzimática da celulose (Figura 1). Ainda, há o uso de micro-organismos ou enzimas para degradar parte da lignina e hemicelulose, tornando a celulose mais acessível às enzimas de hidrólise.

Entre os muitos processos empregados de pré-tratatmento não há um vencedor claro. O uso de vapor superaquecido parece ser o favorito nas empresas para escala industrial. O processo Inbicon para tratamento da palha do trigo na indústria de produção de etanol celulósico Clariant em Podari, Romênia usa vapor superaquecido. Além deste método, há o uso de ácidos diluídos (H_2SO_4, HCl, H_3PO_4, HNO_3); alcalinos (NaOH, KOH, NH_4OH, NH_3 anidro, $Ca(OH)_2$ clarificante); sais básicos (licor verde, Na_2CO_3/Na_2S, Na_2CO_3NaOH, Na_3PO_4); água e vapor (alta pressão, água quente líquida); Solventes orgânicos (Metanol, Etanol (com/sem catalisador ácido), Etilenoglicol, Glicerol e γ-velerolactona) (Hoang; Nghiem, 2021).

Os micro-organismos podem ser utilizados como opção ao pré-tratamento, como os fungos *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor*, *Ceriporiopsis subvermispora* e *Pleurotus ostreatus,* além das bactérias: *Clostridium* sp., *Cellulomonas* sp., *Bacillus* sp., *Thermomonospora* sp., and *Streptomyces* sp (Broda; Yelle; Serwańska, 2022).

Ciência & Tecnologia
Fatec-JB
ISSN: 2178-9436

Figura 1 - Estrutura esquemática do complexo ligninocelulose



Fonte: Broda; Yelle; Serwańska (2022, p. 6)

Ciência & Tecnologia
Fatec-JB
ISSN: 2178-9436

Após a quebra da estrutura lignocelulósica é necessário o uso da destoxificação que tem o objetivo de remover os compostos tóxicos resultantes do pré-tratamento e que causam inibição aos micro-organismos do processo fermentativo (PASCOLI *et al.*, 2021). Há três categorias de inibidores primários: derivados furânicos, ácidos fracos e compostos fenólicos. Fragmentos de açúcar, como furfural advindo de pentoses e hidroxidometilfurfural (HMF) de hexoses, são os químicos aromáticos mais comuns na degradação dos açúcares (Periyasamy *et al.*, 2023).

Dentre os métodos de destoxificação utilizados se destacam: membranas de extração, extração por solventes, troca de íons, membranas em biorreatores, adsorção, adaptação microbiana com consórcio de micro-organismos e outros, que são utilizados dependo do método de pré-tratamento utilizado (Broda; Yelle; Serwańska, 2022).

A hidrólise da celulose e hemicelulose para gerar carboidratos fermentescíveis pode ser realizado por processos químicos ou enzimáticos. Os químicos utilizados incluem ácidos concentrados (H_2SO_4), o qual é usado no processo Arkenol e Biosulfurol, fluído supercrítico no processo Renmatix e γ-valerolactona, o qual é usado no processo Glucanbio (Hoang; Nghiem, 2021).

As enzimas capazes de hidrolisar a celulose para monômeros de glicose são conhecidas como celulases. É um complexo multienzimático que consiste em principalmente três componentes, chamados de endo-1,4-β-D-glucanases (EC 3.2.1.4; quebram as ligações intermoleculares da celulose de forma randomizada), exo-1,4-β-D-glucanase/exo-cellobiohydrolase (EC 3.2.1.91; remove monômeros e dímeros do final da cadeia de glicose), e β-glucosidase (EC 3.2.1.21; responsável pela hidrólise dos dímeros de glicose, celobiose, e outra oligossacarídeos em monômeros de glicose (Broda; Yelle; Serwańska, 2022).

As enzimas celulases e hemicelulases (principalmente xilanases) catalisam a hidrólise de celulose e hemicelulose (xilan), a principal via de enzimas xilans, são as endo-1,4-β-xylanase and β-xylosidase, que advém de fungos (ROBAK; BALCEREK, 2020). As enzimas principais incluem β-1-4-mannosidases (EC 3.2.1.25), endo-1,4-β-mannanases (EC 3.2.1.78), endo-β-1,4-xylanases (EC 3.2.1.8), e xylan 1,4-β-xylosidases (EC 3.2.1.37), enquanto as enzimas que atuam nas ramificações são as acetylxylan esterase (EC 3.1.1.72), α-L-arabinofuranosidase (EC 3.2.1.55), β-glucuronidase (EC 3.2.1.139), ferulic acid esterase (EC 3.1.1.73), e p-coumaric acid esterase (EC 3.1.1-) (Broda; Yelle; Serwańska, 2022).

Os parâmetros mais críticos durante a hidrólise da biomassa incluem o carregamento de sólidos, a concentração de açúcares, a quantidade de enzimas, a velocidade de agitação, o tempo de hidrólise, a concentração de inibidores enzimáticos e outros aditivos no líquido resultante (Robak; Balcerek, 2020).

O líquido destoxificado e resultante do tratamento enzimático poderá ser mantido na concentração inicial, ou sofrer diluição ou concentração para se corrigir a quantidade de carboidratos (glicose e xilose), a fim de se aumentar o rendimento da produção do etanol. Para a produção de etanol de primeira geração com caldo de cana-de-açúcar ou melaço a quantidade de açúcares redutores totais deve ser entre 10 e 17% ou 17g $100mL^{-1}$ para se realizar a fermentação em tempo curto de 6 a 8h (BASSO *et al.*, 2008). No milho, a concentração de carboidratos entre 30 e 35% no mosto (Secches *et al.*, 2022), visto que se espera uso de açúcares para crescimento celular das leveduras, que não são recicladas, ao contrário do que acontece no etanol da cana-de-açúcar, sendo o tempo de fermentação para etanol de milho se situando entre 45 e 60h (Lopes *et al.*, 2016).

Há vários tipos de processos fermentativos disponíveis para o etanol 2G: Hidrólise enzimática separada e fermentação, Sacarificação simultânea com a fermentação, Co-fermentação, Sacarificação e Co-fermentação simultâneas e o Bioprocesso consolidado (Patel;

Ciência & Tecnologia
Fatec-JB
ISSN: 2178-9436

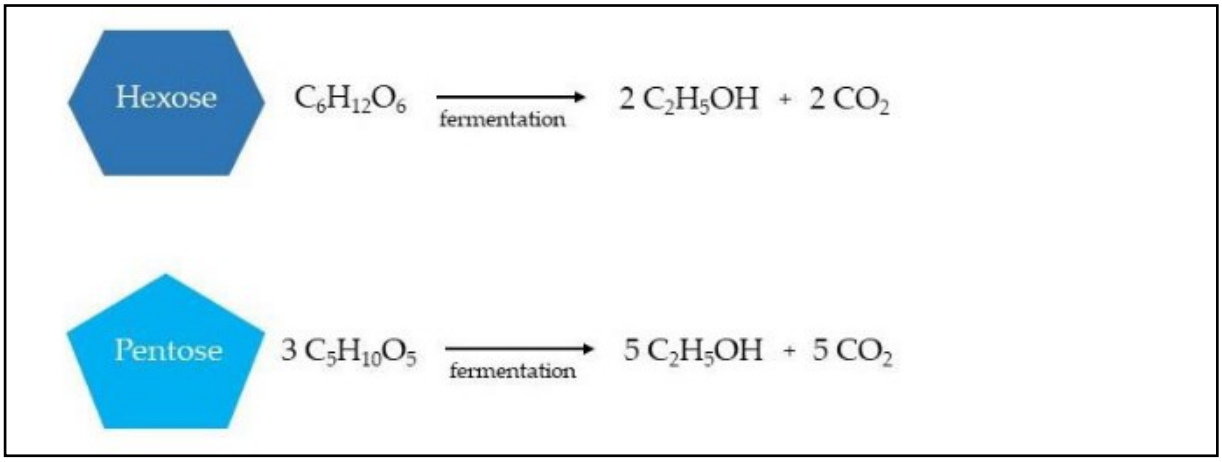
Shah, 2021). A sacarificação é empregada para tornar disponíveis aos micro-organismos os monômeros e a co-fermentação é aquela que ocorre ao mesmo tempo consumo de hexoses e pentoses pelos micro-organismos presentes (Figura 2).

A hidrólise da biomassa separada da fermentação oferece vantagens por permitir elevada carga de concentração de etanol no processo fermentativo, o que beneficiaria a destilação. Entretanto, elevada carga inicial pode levar ao aumento de viscosidade e de compostos inibidores do processo (Patel; Shah, 2021).

No processo fermentativo, os micro-organismos necessitam ter velocidade de assimilação de carboidratos, co-fermentar hexoses e pentoses, tolerar inibidores advindos da biomassa hidrolisada, tolerar elevada concentração de etanol durante e ao término da fermentação e, possibilidade de se utilizar de reciclos de fermentação (LOPES *et al.*, 2016).

Saccharomyces cerevisiae é a levedura mais importante para o etanol de primeira geração (baseado em fermentação de hexoses). Entretanto, embora o fermento não possa metabolizar pentoses, o micro-organismo pode ser modificado geneticamente para expressar enzimas que assimilam carboidratos C5 (Dionísio *et al.*, 2021).

Figura 2 - Fermentação simplificada de hexoses e pentoses para produção de etanol



Fonte: Broda; Yelle; Serwańska (2022, P.16)

A dificuldade de fermentar a pentose faz com que os estudos relatem o uso de outros micro-organismos como as leveduras *Candida shehatae*, *Pachysolen tannophilus* e *Pichia stipitis* (recentemente reclassificada como *Scheffersomyces stipitis*), e bactérias intestinais (BRODA; YELLE; SERWAŃSKA, 2022). Além destas há *Kluyveromyces marxianus*, *Candida guilliermondii*, *Candida tenuis*, *Brettanomyces naardenensis*, *Scheffersomyces segobiensis* dentre outras (Medeiros *et al.*, 2023).

Apesar de muitas opções há dificuldade dos microrganismos que fermentam pentoses que ficam inibidos com a elevação da quantidade de etanol (acima de 40g L^{-1}), além de fermentar xilose em pH baixo (Broda; Yelle; Serwańska, 2022). Ademais, a presença de glicose em hidrolisados hemicelulósicos podem reprimir genes responsáveis pela produção do aparato enzimático de utilização de xilose (Medeiros *et al.,* 2023).

Uma vez definido os micro-organismo a ser utilizado, os processos fermentativos podem ser realizados em batelada ou contínuo, sendo que a batelada com agitação é o mais frequentemente utilizado na indústria, desde que pode promover condições controladas (concentração de carboidratos, nutrientes, temperatura, pH e outros) requeridas pelo tipo de

Ciência & Tecnologia
Fatec-JB
ISSN: 2178-9436

micro-organismo empregado. Além disto, a aplicação da fermentação com recirculação de células para produção de etanol de segunda geração pode ser alternativa promissora para redução do tempo de fermentação (Dionísio *et al.*, 2021).

As equações estequiométricas que caracterizam a fermentação de hexose (equivalente a $C_6H_{12}O_6$) e pentose (equivalente a $C_5H_{10}O_5$) para etanol levam aos mesmos rendimentos de massa (51,1%), sendo a parte complementar o CO_2 (Figura 2). Esta quantidade é o rendimento de conversão máximo, sabendo que a produção de biomassa e subprodutos associados diminuem os rendimentos reais pelo menos por um fator de 10 a 20% (Sharma; Larroche; Dussap, 2020). Há consumo muito grande de energia na destilação, sendo que a concentração mínima aceitável de etanol no vinho é de 50 g L^{-1} de vinho para realização da etapa de purificação do etanol obtido na fermentação (Hoang; Nghiem, 2021) ou 5%v/v.

O vinho produzido na fermentação é conduzido a aparelhos de destilação fracionados que farão a separação do etanol do restante dos componentes secundários. Numa primeira etapa é realizada a destilação e retificação, obtendo-se ao término etanol hidratado (97% v/v) como produto principal, óleo fúsil e etanol de segunda como subprodutos e os resíduos vinhaça e flegmaça (Zarpelon, 2020). O etanol hidratado pode ser concentrado à 99% v/v (etanol anidro), através de três principais métodos de desidratação: extrativo, azeotrópica e por peneiras moleculares (De Souza Dias *et al.*, 2015), sendo que para tornar o etanol 2G possível de ser exportado a recomendação do uso das peneiras moleculares.

Existem outros métodos de separação do etanol dos outros componentes do vinho, como destilação por adsorção, processo com membrana, destilação extrativa, pervaporação, destilação a vácuo e desidratação química. Dentre esses a destilação por membranas e pervaporação são economicamente viáveis para a produção de etanol (Broda; Yelle; Serwańska, 2022). O desenvolvimento e a otimização das etapas de produção de etanol 2G são fundamentais para se tornar alternativa viável, sustentável e economicamente competitiva ao uso de combustíveis fósseis.

2.2 Uso de Resíduos celulósicos não convencionais

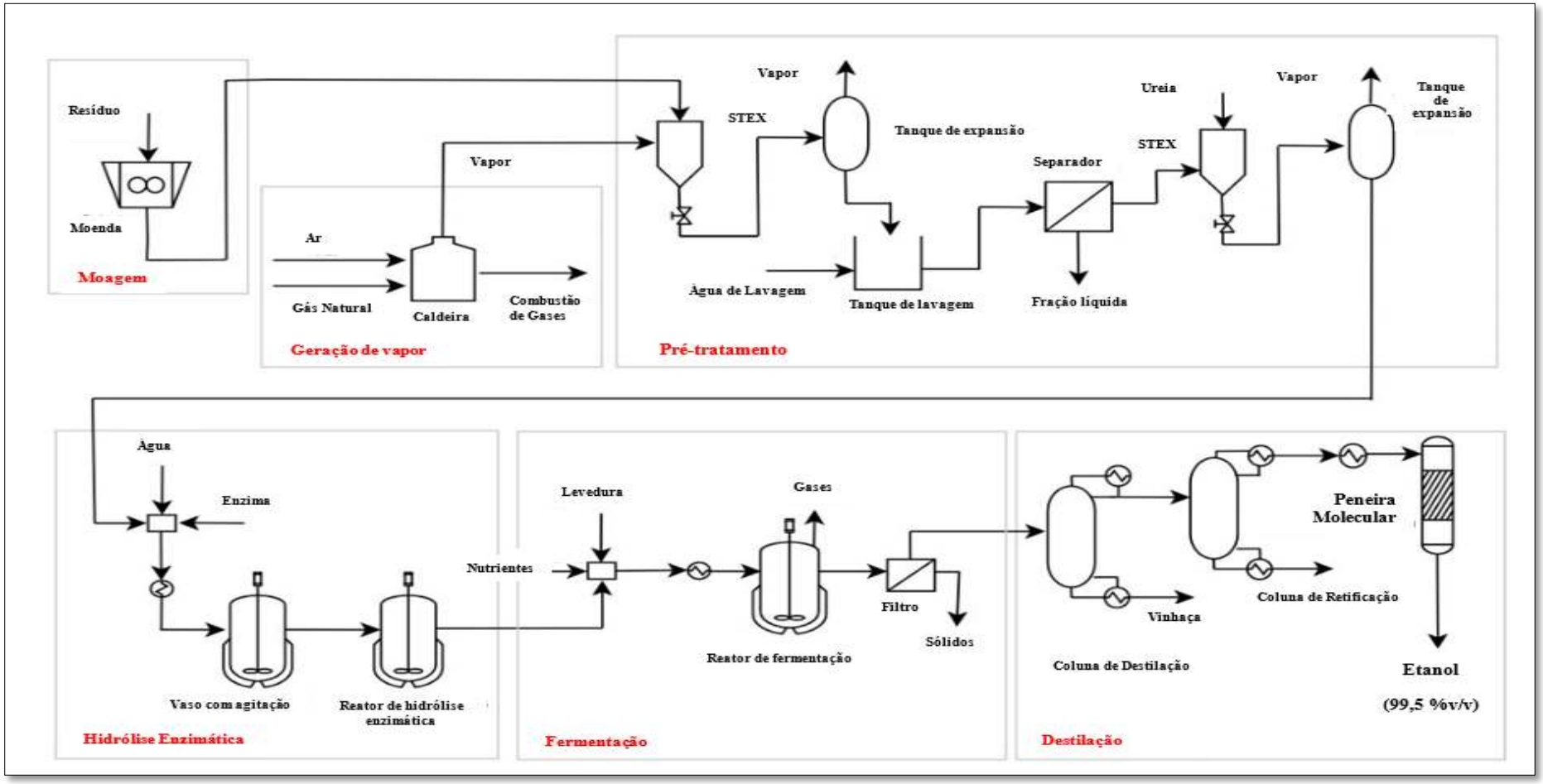
Há destaque para as seguintes matérias-primas não convencionais: soja, arroz, milho, cacau, café (*Coffea arabica*), algodão herbal (*Gossypium hirsutum*), mandioca (*Manihot esculenta*), tabaco (*Nicotiana tabacum*) e laranja (*Citrus sinensis* L. Osbeck), apresentando biomassas com geração de resíduos de interesse físico-químico e potenciais características de industrialização (Figura 3), o que representaria o aumento do valor agregado dessas culturas (FARIA; CARVALHO; CONTE-JUNIOR, 2024). Na Tabela 2, é verificada algumas alternativas de matérias-primas para produção de etanol 2G, pré-tratamentos, microrganismos utilizados e rendimento.

Ao redor de 17% dos alimentos no mundo é desperdiçada e esses produtos poderiam gerar biocombustíveis, sendo a maioria dos resíduos vegetais como de banana, mamão, batatas e grãos como o café os mais promissores. O pré-tratamento é o grande fator a ser ultrapassado para produção de biocombustíveis, pois envolvem mais estudos e investimentos (BENDER *et al.*, 2022).

Vários tipos de resíduos da banana após o cultivo têm potencial elevado para produção de etanol, como pseudocaule, folhas, ráquis e casca. As técnicas novas de pré-tratamentos como ácidos orgânicos e pré-tratamento elétrico como micro-ondas e ultrassônico tem feito progresso substancial na melhora de produção de etanol 2G da cultura (SAWARKAR *et al.*, 2022).

Ciência & Tecnologia
Fatec-JB
ISSN: 2178-9436

Figura 3 - Produção de bioetanol a partir de biomassa lignocelulósica residual (STEX - explosão de vapor; PSA - adsorção por oscilação de pressão)



Fonte: Correia *et al.*, (2024, p.4)

Ciência & Tecnologia
Fatec-JB
ISSN: 2178-9436

Tabela 2 - Metodologias diferentes utilizadas nos estudos de produção de etanol 2G através de matérias-primas não convencionais, com detalhamento no tipo de material, pré-tratamento, micro-organismos e produção do biocombustível

Matéria-prima celulósica	Pré-tratamento	Micro-organismo	Rendimento
Banana Nanica (*Musa cavendisii*)	Hidrólise ácida	*Saccharomyces cerevisiae*	34%
Albedo da Laranja	Hidrólise ácida	Não fermentada	49,7%
Capim elefante	Hidrólise ácida	*Saccharomyces cerevisiae*	79%
Farelo de polpa cítrica e bagaço da laranja	Hidrólise enzimática	C. E.* (*Xanthomonas axonopodis*, *Saccharomyces cerevisiae*)	Monocultura: 50-99%
		Candida parapsilosis (IFM 48375 and NRRL Y-12969)	Co-cultura: 74-100%
Semente de abacate (*Persea americana* Mill.)	Hidrólise enzimática	Levedura	33,8%
Pseudo-caule de bananeira	Hidrólise ácida	*Saccharomyces* e *Zymomonas mobilis*	60%
		Scheffersomyces stipitis e *Pachysolen tannophilus*	
Fibras de casca de coco verde	Pré-tratamento alcalino e hidrólise enzimática	*Saccharomyces cerevisiae*	30,5%

***C.E: Coquetel enzimático.**
Fonte: Medeiros *et al*., (2023, p. 29)

Ciência & Tecnologia
Fatec-JB
ISSN: 2178-9436

Para o café, dada a extensiva produção do grão no Brasil, há geração de considerável quantidade de resíduos como borra de café, após o preparo da bebida. Os resíduos são ricos em material orgânico, cafeína, tanino e polifenóis. A elevada quantidade de açúcar na composição, principalmente manose, faz desse resíduo excelente alternativa para produção de etanol 2G (Faria; Carvalho; Conte-Junior, 2024).

A hidrólise da celulose contida na casca de café (casca de café ou pele de café ou exocarpo ou pericarpo de café) pode ser maximizada usando processos de pré-tratamento de hidrólise ácida para remoção de hemicelulose, e deslignificação com H_2O_2 a 8%. Após hidrólise enzimática podem ser obtidos 115.59 g L^{-1} de glicose, que gerariam 48,19 g L^{-1} de concentração de etanol com adição de nutrientes ao líquido antes da fermentação (KH_2PO_4, $(NH_4)2SO_4$, and $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) (Morales-Martínez *et al.*, 2021). Embora, a produção de etanol seja alternativa importante para valorizar os resíduos orgânicos do café, especificamente a eficiência da hidrólise lignocelulósica deve ainda ser melhorada (Serna-Jiménez *et al.*, 2022).

Utilizando-se de coquetel de enzimas isoladas de bactérias Gram-negativas, *Xanthomonas axonopodis* e *S. cerevisiae,* e duas estirpes de *Candida genus* (*Candida parapsilosis* IFM 48375 e NRRL Y-12969), a conversão de biomassa do farelo de polpa cítrica ficou entre 74,8 e 100% em 1g de bagaço industrial de laranja na fermentação de etanol 2G (Medeiros *et al*., 2023).

Além do citrus, a produção de algodão gera larga quantidade de resíduos como caule, galhos, broca, casca do capulho, brácteas, pedúnculo, raízes, pecíolos e lâminas foliares, que abrem muitas oportunidades para uso em biorrefinarias para produção de etanol celulósico (Faria; Carvalho; Conte-Junior, 2024). Resíduos de coqueiro como a fibra da casca foram utilizados para produção do biocombustível chegando a 5,28%v/v de etanol obtidas após a fermentação (Ilangarathna; Kapilan, 2022). Para fibra de coco, que possui composição de 34,80% de glucanos, 18,30% xilan, 35,80% lignina e 8,70% extrativos, a quantidade de etanol produzido chegou à 8,65g L^{-1} (Ebrahimi; Caparanga; Villaflores, 2021).

Há estudos de produção de etanol 2G com casca de soja, devido ao Brasil ser um dos maiores produtores mundiais do grão. A produção de 145,7g de etanol a cada kg de casca de soja é possível através do uso de Imidazole como pré-tratamento das cascas na melhor metodologia de produção observada em Nishida *et al.*, (2023). O uso de palha e casca hidrolisadas diluídas e suplementadas com glicose atingiram 5,57 e 6,11 g L^{-1}, respectivamente do álcool. Padronizando-se para 24h, a produção de etanol 2G seria de 4,03 a 3,60g L^{-1}, com emprego da casca dos grãos de soja (Vedovatto *et al.*, 2021).

A combinação de matérias-primas aliada com a melhoria de parâmetros de processos como estratégias de pré-tratamento, e fermentação (cultura mista) pode aumentar a eficiência da hidrólise da matéria-prima lignocelulósica e do processo fermentativo (Faria; Carvalho; Conte-Junior, 2024).

Um fluxograma interessante para aplicação de produção de etanol 2G em escala industrial, com viabilidade econômica é apresentada com uso de resíduos de eucalipto e palha de milho verificado em Correia *et al.*, (2024). Na Figura 3, há a moagem da matéria-prima com a redução das partículas de resíduos em 20mm de espessura. Em seguida, é aplicada a "explosão por vapor", um dos métodos mais utilizados em plantas industriais 2G. Neste, a matéria-prima é submetida a temperatura de 160 a 260ºC, em pressão de 6,9 a 48,3 bar, seguida na sequência de despressurização. Esta etapa física/química hidrolisa as ligações químicas da celulose, a lignina e a hemicelulose, liberando os açúcares.

No fluxograma na Figura 3 há a ocorrência de dois estágios de explosão de vapor para o pré-tratamento. No primeiro não há catalisador e, no segundo estágio, há a aplicação de base de nitrogênio (ureia) para catalisar o processo. Entre os dois estágios, a biomassa é lavada com

Ciência & Tecnologia
Fatec-JB
ISSN: 2178-9436

água para remover inibidores de fermentação, potencialmente produzidos pela degradação da hemicelulose ou da lignina.

Após a explosão de vapor, o processo segue com a hidrólise enzimática, seguida do processo fermentativo (Figura 3). Porém, antes da hidrólise, o material celulósico é liquefeito em um vaso de agitação por 1h. Na hidrólise enzimática é utilizado kit enzimático em 40% na operação na liquefação no vaso de agitação, e mais 60% do kit no material líquido por 72h em vaso específico para a hidrólise enzimática.

A seguir, a fermentação no fluxograma da Figura 3 acontece na temperatura de 30°C com inoculação de 5g L^{-1} de *Saccharomyces cerevisiae*. Para resíduos de eucalipto, somente as hexoses são fermentadas em 24h, enquanto para a palha de milho o tempo total de fermentação é de 48h. Após o processo fermentativo, é realizada a recuperação do etanol por destilação, retificação e peneira molecular, com produção de etanol anidro 99,5%.

No cenário de resíduos de eucalipto, seria produzido 1,41 ton $^{-1}$ de bioetanol a partir de 12,62 ton h^{-1} de biomassa seca, resultando em rendimento de 0,11 ton de etanol por tonelada de biomassa seca. Este rendimento corresponde a 152 L de bioetanol por tonelada de biomassa seca considerando densidade de 734,86 kg m^{-3} a 77,9 ^{o}C. Para a palha de milho, haveria produção de 1,31 ton h^{-1} de bioetanol, com rendimento de 0,10 ton de bioetanol por tonelada de biomassa seca, equivalente a 141 L de bioetanol por tonelada de biomassa seca (Correia *et al.*, 2024).

Diante da necessidade da superexploração de recursos econômicos, o aumento da população mundial e busca de redução da tendência de consumo baseado no “usar e jogar fora” causam pressão crescente na gestão de resíduos pelas unidades agroindustriais. Neste sentido, é necessário promover práticas sustentáveis na valorização dos fluxos de resíduos como estratégia de coprodução de bioprodutos e bioenergia (Arias; Feijoo; Moreira, 2023). Uma estratégia é baseada no conceito de biorrefinaria para produção de etanol 2G como unidade híbrida para produzir outros biocombustíveis concomitantes à produção do álcool

Para produção de etanol 2G, no pré-tratamento haveria o uso de gaseificação da biomassa seguida da fermentação singás e bactéria acetogênica (Faria; Carvalho; Conte-Junior, 2024). Em seguida, os lipídios poderiam ser separados e convertidos em biodiesel através da transesterificação. Os lipídeos desengordurados poderiam ser convertidos em biometano através da digestão anaeróbia. Os resíduos secos que sobraram da hidrólise enzimática do etanol 2G poderiam ser transformados em outros valiosos bio-produtos para alimentação animal (Faria; Carvalho; Conte-Junior, 2024).

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O etanol 2G produzido de resíduos agroindustriais é economicamente viável e forma de descarte ambientalmente correta para os restos culturais. Ao longo dos anos mais unidades industriais 2G vêm surgindo no Brasil e no mundo, mostrando a tendência de empenho da humanidade na busca de redução de gases de efeito estufa. Ainda há desafios a serem superados nas metodologias de pré-tratamento, na hidrólise enzimática, na redução de inibidores de fermentação e na produção de etanol em quantidade significativa que valha a pena utilizar o processo de destilação para purificação do etanol. Há possibilidade de se utilizar um único método de produção e várias matérias-primas e, possível coprodução com outros biocombustíveis. As pesquisas continuam e mais empresas se interessam nessa exploração econômica dos restos culturais, fazendo com que o etanol 2G seja realidade em vários países. A tendência é de crescimento deste setor no Brasil com geração de empregos e renda.

Ciência & Tecnologia
Fatec-JB
ISSN: 2178-9436

REFERÊNCIAS

ARIAS, A.; FEIJOO, G.; MOREIRA, M. T. Biorefineries as a driver for sustainability: Key aspects, actual development, and future prospects. **Journal of Cleaner Production**, v. 418, p. 137925, set. 2023.

BASSO, L. C. *et al.* Yeast selection for fuel ethanol production in Brazil. **FEMS Yeast Research**, v. 8, n. 7, p. 1155–1163, 2008.

BENDER, L. E. *et al.* Challenges in bioethanol production from food residues. **Bioresource Technology Reports**, v. 19, p. 101171, set. 2022.

BRODA, M.; YELLE, D. J.; SERWAŃSKA, K. Bioethanol Production from Lignocellulosic Biomass—Challenges and Solutions. **Molecules**, v. 27, n. 24, 2022.

CORREIA, B. *et al.* Sustainability Assessment of 2G Bioethanol Production from Residual Lignocellulosic Biomass. **Processes**, v. 12, n. 5, 1 maio 2024.

DE SOUZA DIAS, M. O. *et al.* Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. **Environmental Development**, v. 15, p. 35–51, 2015.

DIONÍSIO, S. R. *et al.* Second-generation ethanol process for integral use of hemicellulosic and cellulosic hydrolysates from diluted sulfuric acid pretreatment of sugarcane bagasse. **Fuel**, v. 304, p. 121290, nov. 2021.

EBRAHIMI, M.; CAPARANGA, A. R.; VILLAFLORES, O. B. Weak base pretreatment on coconut coir fibers for ethanol production using a simultaneous saccharification and fermentation process. **Biofuels**, v. 12, n. 3, p. 259–265, 16 mar. 2021.

FARIA, D. J.; CARVALHO, A. P. A. DE; CONTE-JUNIOR, C. A. **Fermentation of Biomass and Residues from Brazilian Agriculture for 2G Bioethanol Production**. **ACS Omega**American Chemical Society, 2024.

GOMES, B. F. M. L.; VAZ JÚNIOR, S.; GURGEL, L. V. A. **Production of activated carbons from technical lignin as a promising pathway towards carbon emission neutrality for second-generation (2G) ethanol plants**. **Journal of Cleaner Production**Elsevier Ltd, 15 abr. 2024.

HOANG, T. D.; NGHIEM, N. **Recent developments and current status of commercial production of fuel ethanol**. **Fermentation.** MDPI, 1 dez. 2021.

ILANGARATHNA, D. A.; KAPILAN, R. Bioethanol production from coconut fiber wastes using Saccharomyces cerevisiae. **Vingnanam Journal of Science**, v. 17, n. 1, p. 9, 8 jul. 2022.

JACOBUS, A. P. *et al.* Saccharomyces cerevisiae strains used industrially for bioethanol production. **Essays in Biochemistry**, v. 65, n. 2, p. 147–161, 2021.

Ciência & Tecnologia
Fatec-JB
ISSN: 2178-9436

KUNWER, R. *et al.* Economic assessment and production of ethanol-A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 69, p. 543–548, 2022.

LOPES, M. L. *et al.* Ethanol production in Brazil: a bridge between science and industry. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, p. 1–13, 2016.

MEDEIROS, P. V. C. *et al.* Second-generation ethanol: concept, production, and challenges. **Ecletica Quimica**, v. 48, n. 2, p. 22–34, 2023.

MOHAMMED, M. K. *et al.* Effect of ethanol-gasoline blends on SI engine performance and emissions. **Case Studies in Thermal Engineering**, v. 25, 1 jun. 2021.

MORALES-MARTÍNEZ, J. L. *et al.* Optimization of Chemical Pretreatments Using Response Surface Methodology for Second-Generation Ethanol Production from Coffee Husk Waste. **BioEnergy Research**, v. 14, n. 3, p. 815–827, 7 set. 2021.

NISHIDA, V. S. *et al.* Second Generation Bioethanol Production from Soybean Hulls Pretreated with Imidazole as a New Solvent. **Fermentation**, v. 9, n. 2, 1 fev. 2023.

PADILHA-PADILHA, C. A. *et al*. Análisis del torque y potencia de un motor de combustión interna con mezcla de etanol-gasolina en diferentes concentraciones y la influencia en el sistema de inyección. **Ciencias técnicas y aplicadas**, v. 7, n. 3, p. 1482–1499, jul. 2021.

PASCOLI, D. U. et al. Novel ethanol production using biomass preprocessing to increase ethanol yield and reduce overall costs. **Biotechnology for Biofuels**, v. 14, n. 1, 1 dez. 2021.

PATEL, A.; SHAH, A. R. Integrated lignocellulosic biorefinery: Gateway for production of second generation ethanol and value added products. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 6, n. 2, p. 108–128, maio 2021.

PERIYASAMY, S. *et al.* Recent advances in consolidated bioprocessing for conversion of lignocellulosic biomass into bioethanol – A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 453, p. 139783, 1 fev. 2023.

ROBAK, K.; BALCEREK, M. Current state-of-the-art in ethanol production from lignocellulosic feedstocks. **Microbiological Research**, v. 240, p. 126534, nov. 2020.

SAWARKAR, A. N. *et al.* Bioethanol from various types of banana waste: A review. **Bioresource Technology Reports**, v. 18, p. 101092, jun. 2022.

SECCHES, T. O. *et al.* Brazilian industrial yeasts show high fermentative performance in high solids content for corn ethanol process. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 9, n. 1, 2022.

SERNA-JIMÉNEZ, J. A. *et al.* **A Review on the Applications of Coffee Waste Derived from Primary Processing: Strategies for Revalorization**. Processes Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 1 nov. 2022.

Ciência & Tecnologia
Fatec-JB
ISSN: 2178-9436

SHARMA, B.; LARROCHE, C.; DUSSAP, C.-G. Comprehensive assessment of 2G bioethanol production. **Bioresource Technology**, v. 313, p. 123630, out. 2020.

VEDOVATTO, F. *et al.* Production of biofuels from soybean straw and hull hydrolysates obtained by subcritical water hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 328, p. 124837, maio 2021.

ZARPELON, F. **Destilação do etanol**. Piracicaba: STAB - Sociedade dos Técnicos Açucareiros e alcooleiros do Brasil, 2020.