

# Bioetanol

# Bioetanol

Todo o etanol que é produzido a partir de matéria biodegradável (geralmente, biomassa) com a finalidade de ser utilizado como combustível pode ser chamado de **bioetanol**, sendo considerado uma fonte renovável de energia.

## Vantagens

- **Biodegradável**
- **Menos tóxico**
- **proveniente de fontes renováveis**  
(o processo de fabrico mais frequente é a fermentação)
- **Redução das emissões de gases de efeito de estufa como o monóxido de carbono, menores emissões de partículas, SOx (óxidos de enxofre) e hidrocarbonetos**
- **oportunidades para o desenvolvimento industrial baseado na concepção de Biorrefinaria**
- **benefícios macroeconómicos para as comunidades rurais e para a sociedade como um todo**

# Bioetanol

## O que determina a sua viabilidade

- **baixo custo no transporte das matérias primas**
- **baixo custo na conversão dos polímeros a mono e dissacáridos utilizáveis**
- **utilização de processos anaeróbios**
- **baixos custos na recuperação e concentração dos produtos**

**O bioetanol pode ser utilizado como biocombustível alternativo**

**na forma hidratado 96% (obriga a adaptações nos motores convencionais  
misturado com a gasolina em diversas percentagens**

**na forma de ETBE (éter etil ter butílico) (integrado na gasolina como aditivo)**

**ETBE → Etanol + isobuteno**

## Propriedades físico-químicas do Etanol, gasolina e ETBE (Bessam 1998)

Propriedades	Etanol	Gasolina	ETBE
Massa volúmica (kg/m <sup>3</sup> )	794	725-780	745
Ponto de ebulição (°C)	78,30	99,2	72,8
Calor de evaporação (kJ/kg)	842	300	310
Índice de octano	<b>115</b>	<b>79-98</b>	<b>111</b>
Oxigénio (% massa)	34,5		15,7

**O facto de esta molécula ter 1 átomo de oxigénio torna-a num combustível de alta qualidade. A combustão é mais completa e as emissões de CO são menores.**

A octanagem consiste na resistência à detonação de um determinado combustível utilizado em motores no ciclo de Otto.

## **Principais produtores de Bietanol**

**Brasil** (produzido principalmente da **cana-de-açúcar**), usado em misturas até 24% em motores normais, usado puro a 96 % em motores modificados

**Estados Unidos** (produzido principalmente a partir **de milho**), usado em misturas com 10% etanol (Gasohol)

**Canadá** (trigo e milho),

**China** (mandioca),

**Índia** (cana, melão)

**Colômbia** (cana).

**O Brasil e os EUA são os que se destacam, sendo responsáveis pela produção de 85% do etanol mundial. O terceiro colocado é a China, com 2,7%. Em quarto lugar é a União Europeia, com 2,5%.**

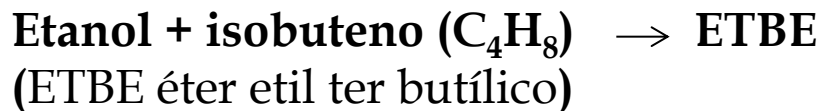
- **Produção de bioetanol na União Europeia**

**Espanha** (produzido principalmente a partir de cereais), usado essencialmente como ETBE (éter etil ter butílico)

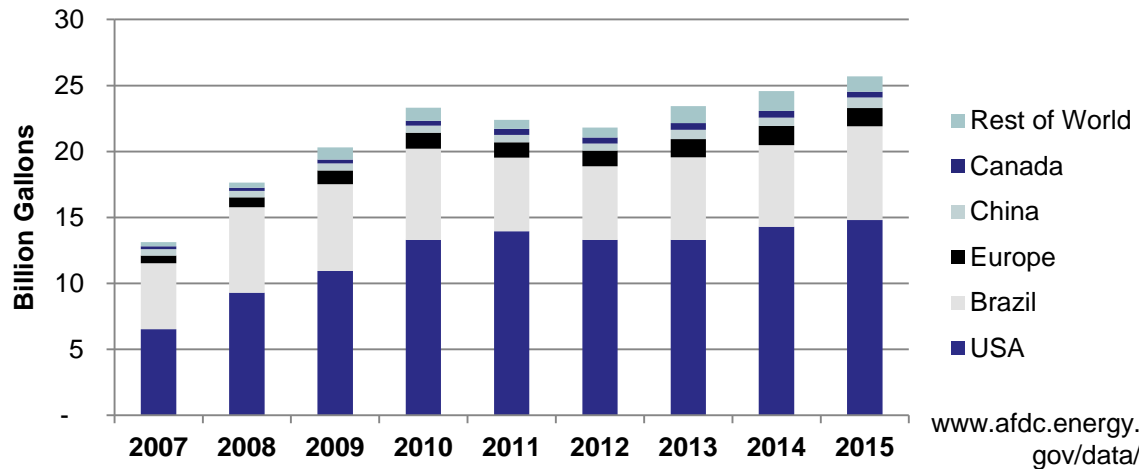
**Polónia** (produzido principalmente a partir de beterraba e cereais),

**França** (produzido principalmente a partir de beterraba e trigo), usado em misturas de 5% etanol ou com ETBE

Os biocombustíveis líquidos alternativos utilizados na substituição ou aditivação das gasolinas sem chumbo, são essencialmente compostos químicos designados por álcoois (metanol e etanol) e os seus derivados (MTBE **éter metil ter-butílico** e o ETBE **éter etil ter butílico**). Estes compostos permitem melhorar o índice de octanas das gasolinas, assegurando uma combustão mais completa e a diminuição de várias emissões poluentes (CO, Nox, partículas, etc).



## Produção Global de Etanol



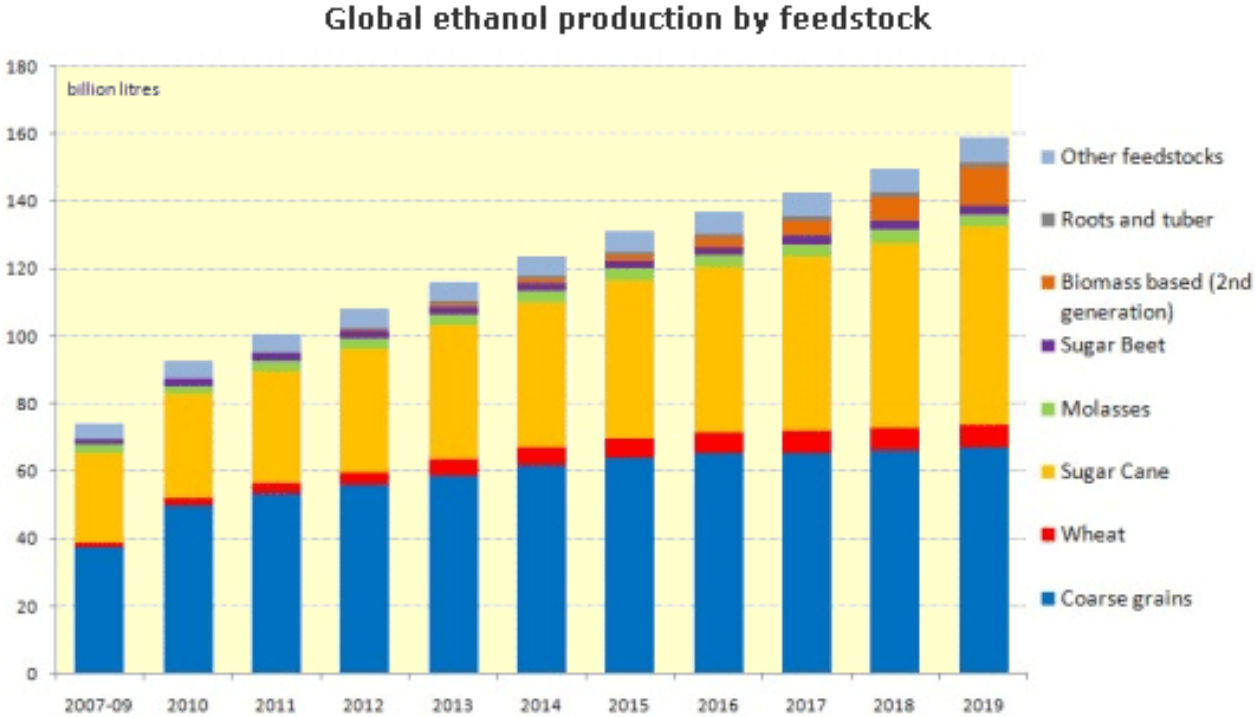
**América do Norte; Os Estados Unidos líder mundial na produção de etanol (mais de 41%) - matérias-primas: milho, trigo, cevada**

**América do Sul: a América do Sul contribui com 35% para a produção mundial de etanol, sendo o Brasil o país líder - Matéria-prima: cana-de-açúcar: 20% exportada para EUA, UE e outros**

**Europa: a Europa contribui com 9% para a produção mundial de etanol: França, Espanha, Suécia, Reino Unido, Áustria**

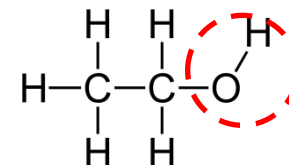
1 gallon = 3,7854 litros

# Produção global de etanol por matéria-prima, projectada até 2019





O **etanol** (ou **álcool etílico**) é um composto orgânico, que pertence à classe dos álcoois, com a fórmula química  $C_2H_5OH$ .



## Propriedades

- incolor

- inflamável ( $CH_3CH_2OH + 3O_2 \longrightarrow 3H_2O + 2CO_2$ )

- ponto de fusão  $-115\text{ }^\circ\text{C}$

- ponto de ebulição  $78,5\text{ }^\circ\text{C}$

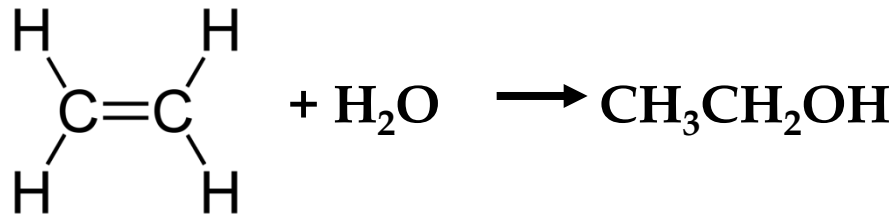
- densidade a  $20\text{ }^\circ\text{C}$   $0,7894$

## Produção:

O etanol pode ser produzido de duas maneiras:

### Via sintética

Subprodutos do petróleo (hidratação do etileno)  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

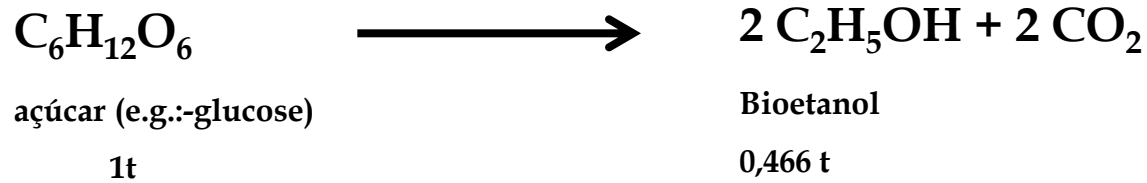


etileno

etanol

Obtido por **fermentação alcoólica** de substâncias ricas em hidratos de carbono, utilizando leveduras ou bactérias

## Fermentação



**As matérias-primas agrícolas potencialmente mais interessantes para a produção de bioetanol são:**

- 1. As plantas de crescimento rápido e de recolha anual, ricas em açúcares simples ou**
- 2. Plantas ricas em polímeros glucídicos facilmente hidrolisáveis.**

**São exemplos os cereais (trigo, milho, centeio, etc.), a beterraba, a cana de açúcar, o sorgo sacarino e os tubérculos de tupinambo, planta rústica rica em inulina**



**Cevada**



**Milho**



**Centeio**



**Mandioca**



**Beterraba**



**Batata doce**



**Trigo**



**Cana de açúcar**



**Sorgo**



**Material lenhocelulósico**

**Outra fonte importante de matéria prima para produção de bioetanol é constituída pelos resíduos agrícolas de natureza lenhocelulósica (palhas, carolos de milho, etc.) e pelos resíduos florestais, embora, nestes casos, a fermentação alcoólica seja tecnologicamente mais complexa e economicamente menos competitiva.**



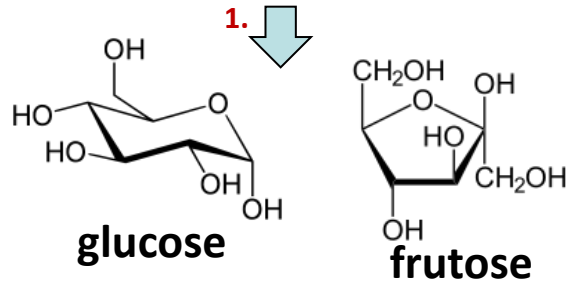
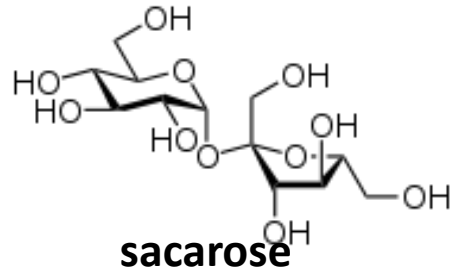
**Capim elefante**



# Etanol de 1ª Geração

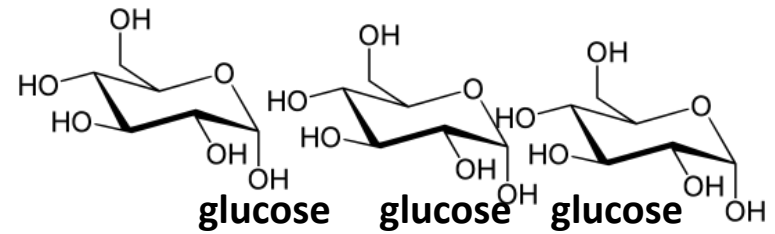
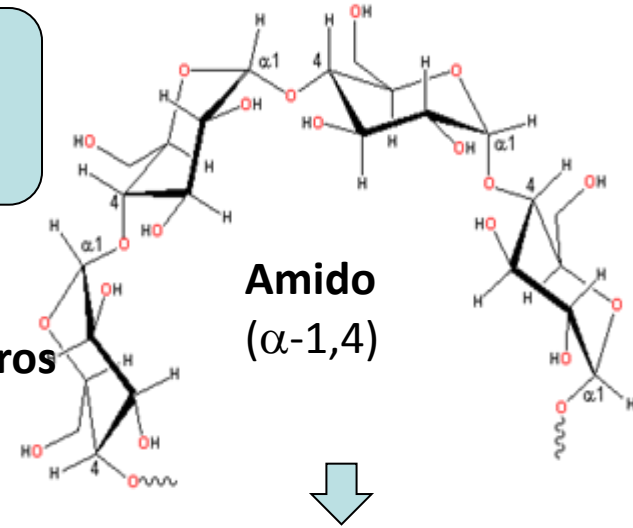
Brasil  
UE

Cana de açúcar  
Beterraba sacarina



EUA e  
UE

Milho e outros  
cereais



Melaço

Açúcares

Fermentação  
Destilação

Etanol  
hidratado

Amido

Hidrólise

Desidratação

BIOETANOL

1. Por acção da **invertase** enzima que catalisa a hidrólise da sacarose em glucose e frutose

## Produção de bioetanol

Substrato: matérias primas açucaradas

Cana de açúcar, melão, sorgo sacarino, beterraba açucareira,  
frutas

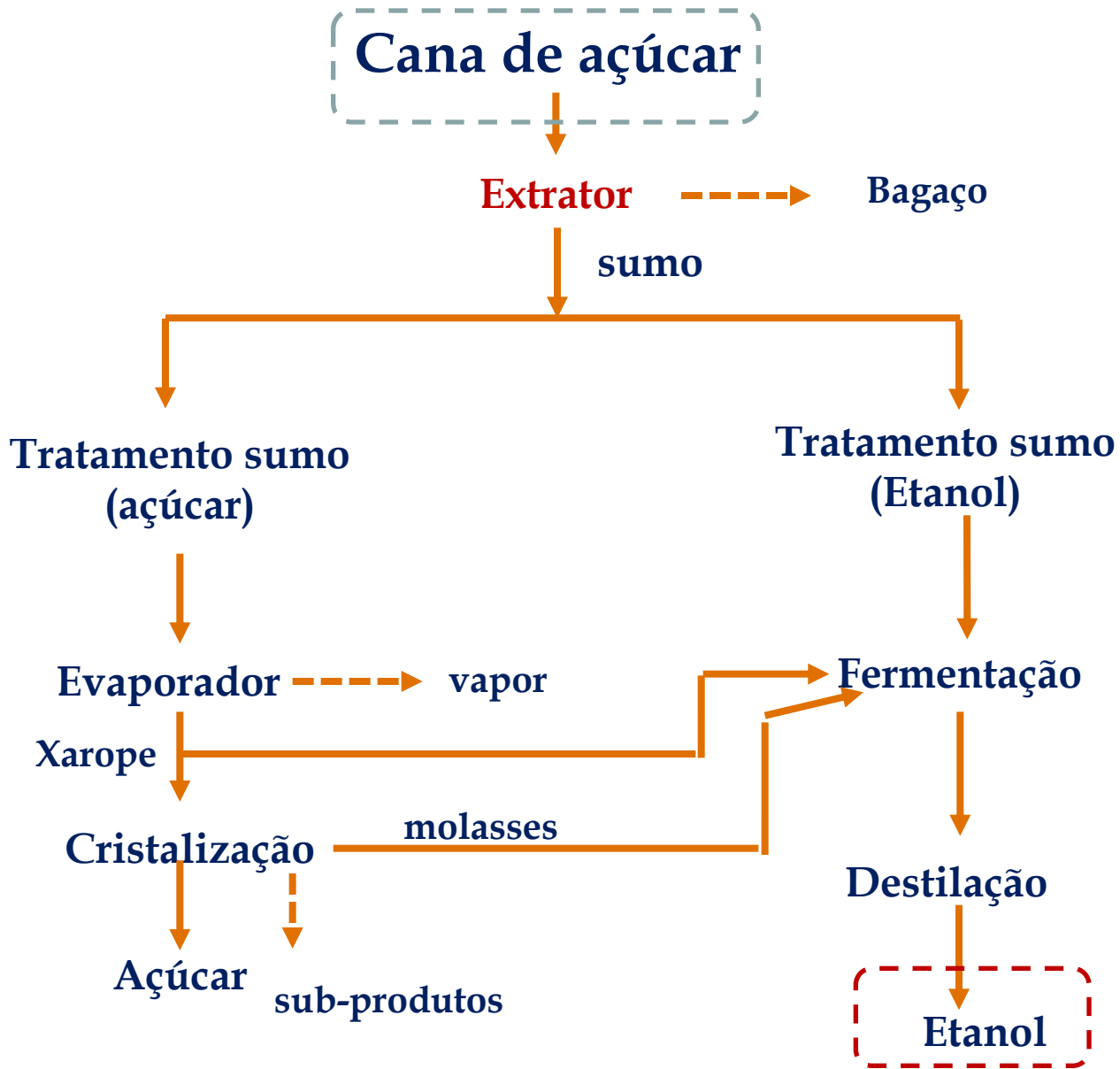
**Não é necessário hidrólise**

### Etapas do processo

1. trituração e extracção de sumo
2. fermentação do sumo (açúcares) com leveduras



3. Destilação





# Produção de bioetanol

## Matérias primas : amiláceas

Raízes, tubérculos, sementes, frutos  
Milho, arroz, batata, trigo, mandioca, aveia, cevada, ervilha

Amilose: linear  $\alpha (1-4) \cdot 10^5$  a  $10^6$  g/mol,  
Amilopectina: ramificada  $\alpha (1-4)$  e  $\alpha (1-6)$   $10^7$  a  $10^9$  g/mol

Os grãos de amido não são solúveis em água e quando aquecidos em presença de água, as moléculas de amido rompem as ligações intermoleculares e permitem a formação de pontes de hidrogénio com a água formando a **gelatinização- (Dextrinas)**. Produtos resultantes da degradação parcial do amido.

Aquecimento + água = gelatinização do amido



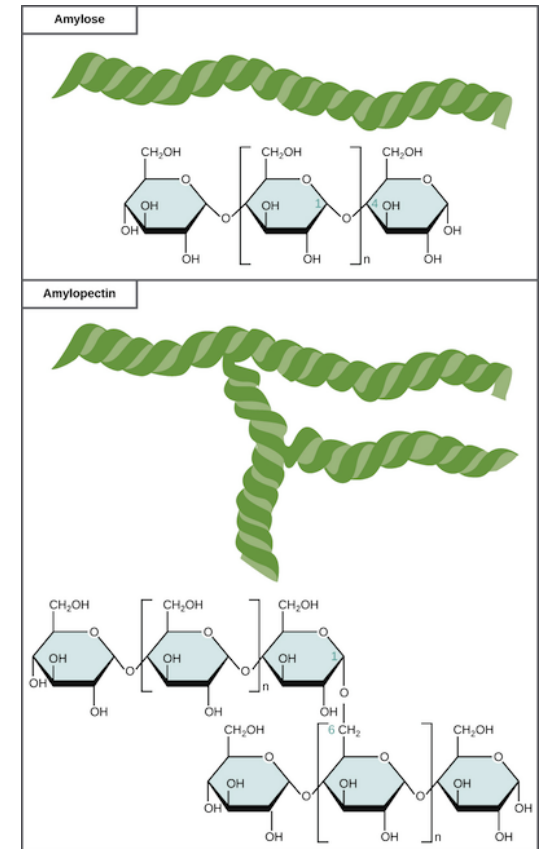
inchamento do grão  
desenvolvimento de viscosidade  
solubilização do amido  
dextrinas

**Necessário hidrolisar**

Grão de Amido polímero

Amilose

Amilopectina



## Hidrólise do amido

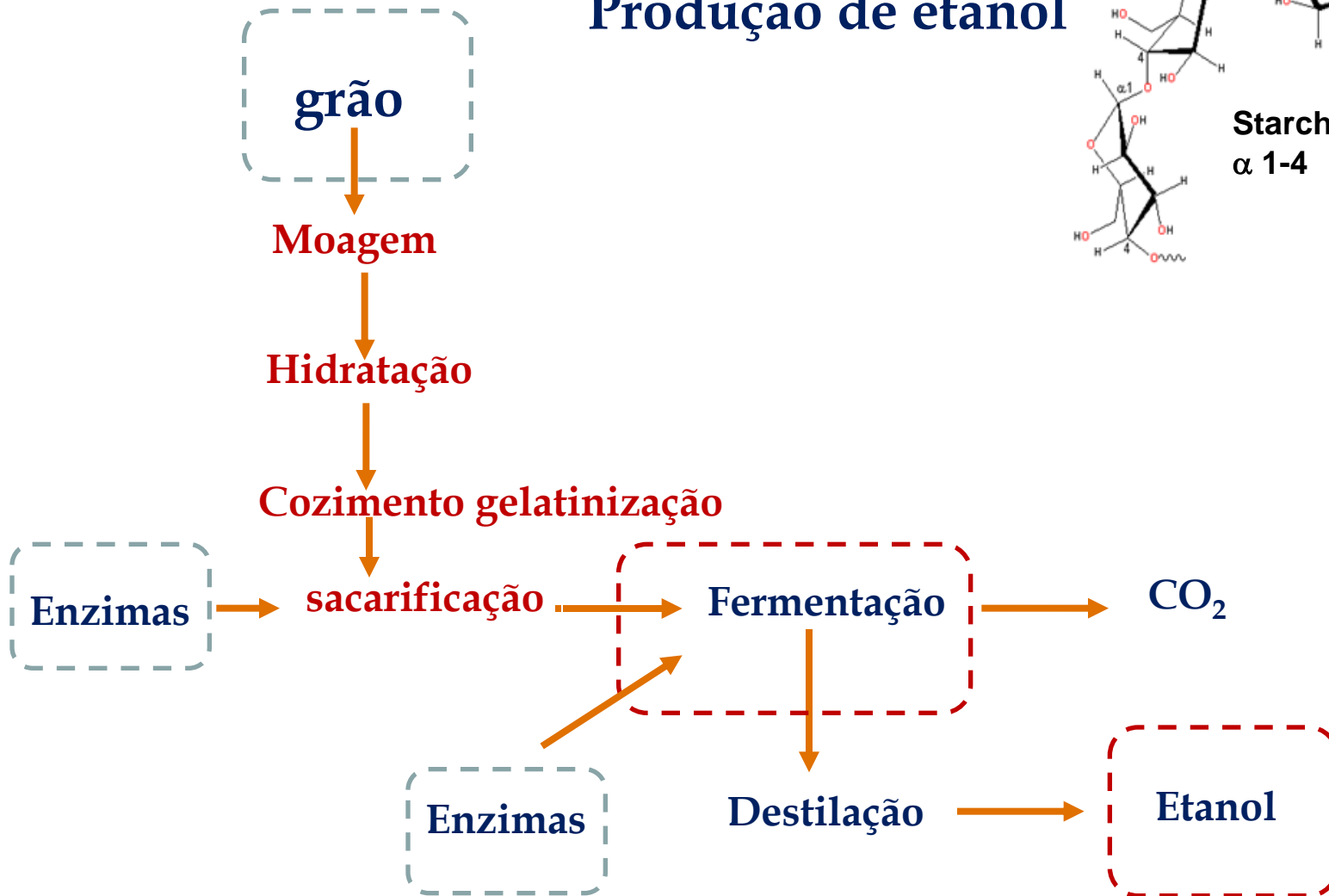
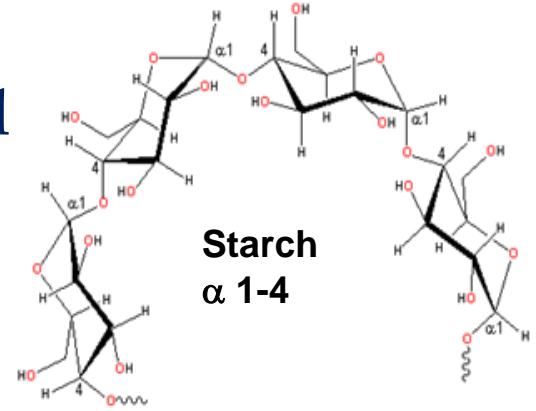
**Sacarificação** - transformação do amido em açúcares fermentescíveis -  
→ as dextrinas transformam-se em maltose (glucose + glucose)  
e finalmente em glucose

Tipos hidrólise: química (pouco utilizada)  
biológica - adição de fungos (mais comum)

Fungos amilolíticos mais usados:

*Amylomyces rouxii, Aspergillus oryzae, Rhizopus japonicus e Mucor delemar*

# Produção de etanol



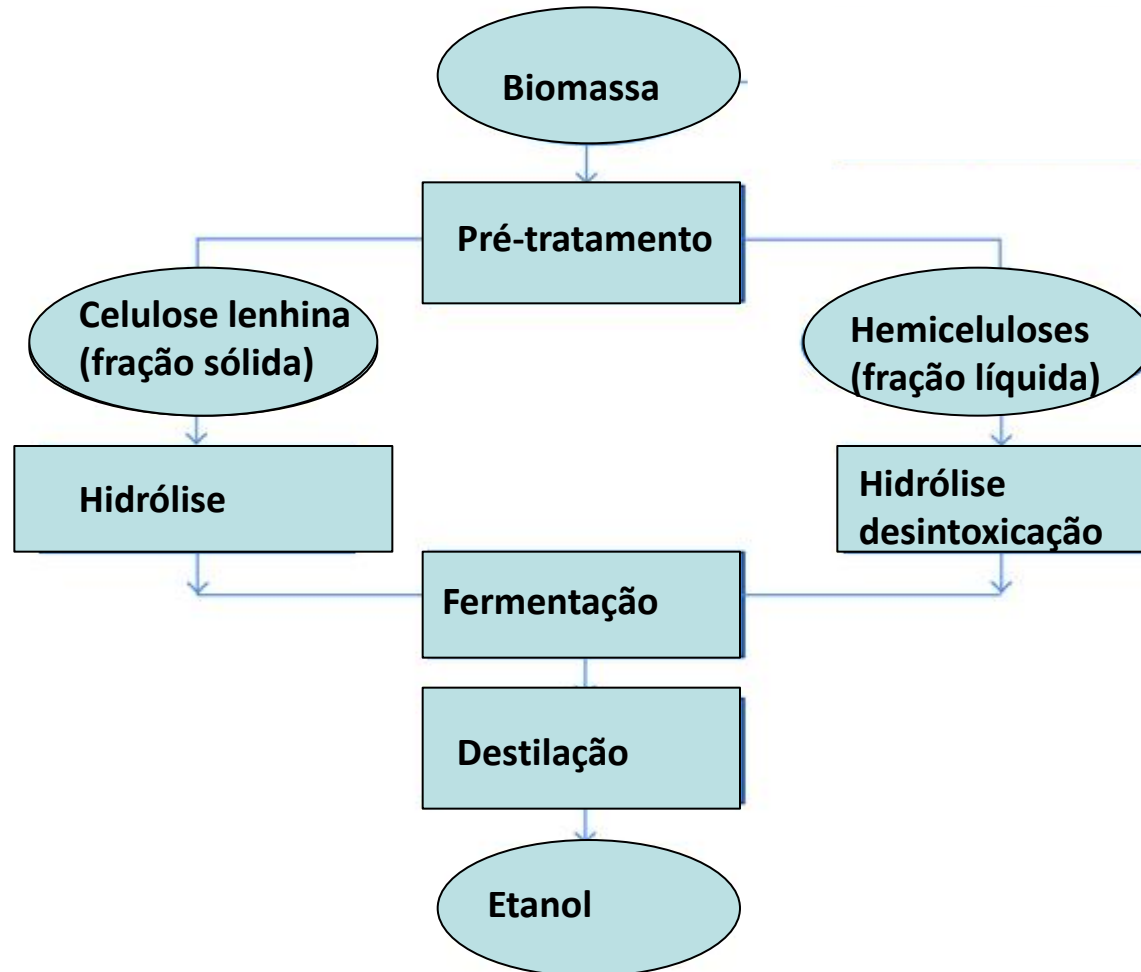
# FUTURO Etanol de 2ª Geração

## Resíduos agrícolas e florestais

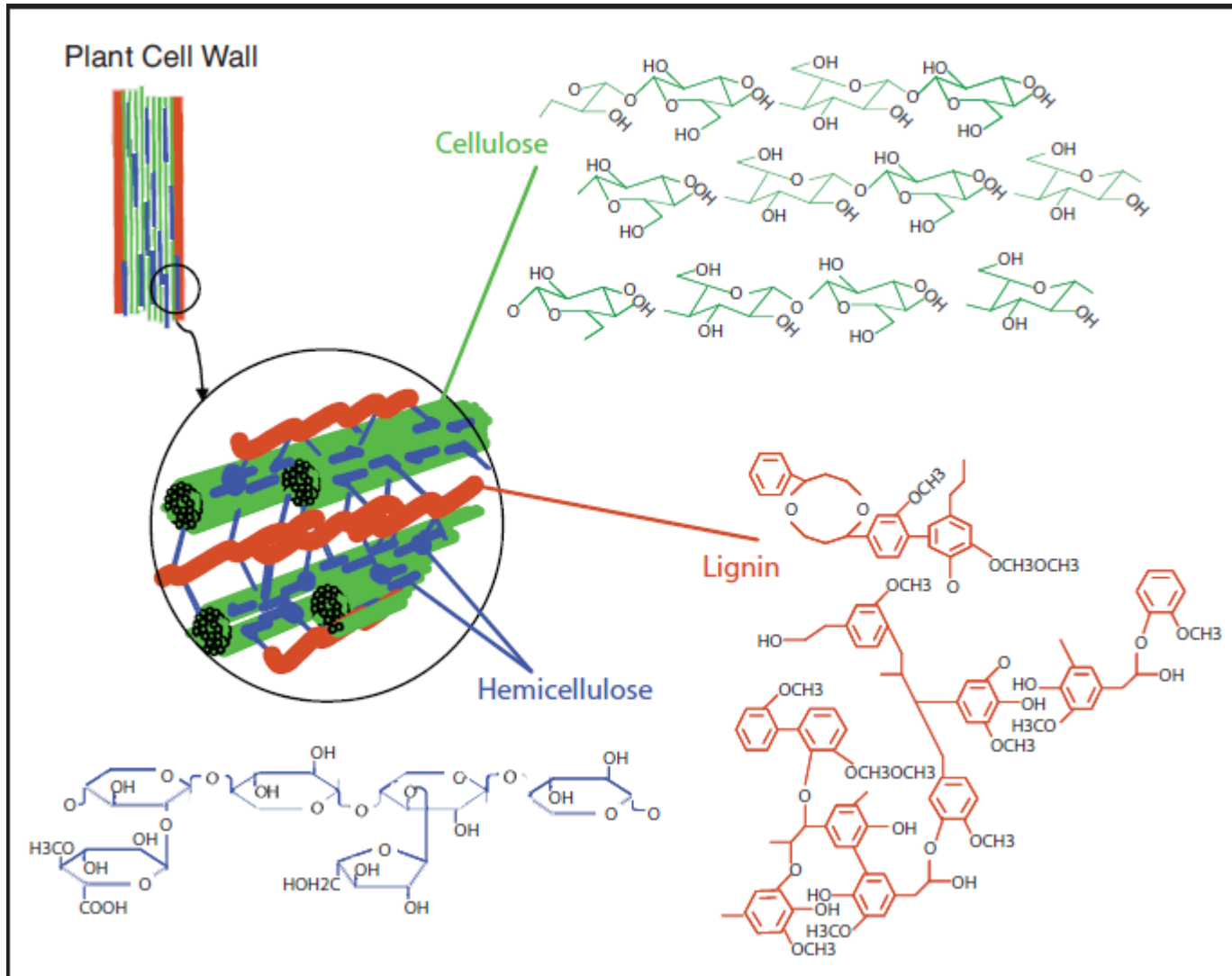


- + Disponível em grandes quantidades
- Recolha e transporte
- Processo tecnológico mais complexo
- Custo de processamento mais elevado

# Tecnologia do bioetanol de biomassa Agro-florestal



# Materiais lenhocelulósicos



## Composição básica

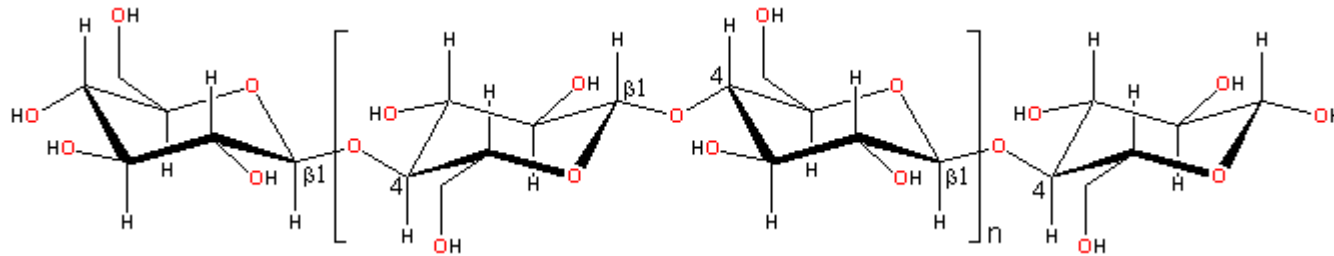
**Celulose (40-60%)**

**Hemicelulose (20-40%)**

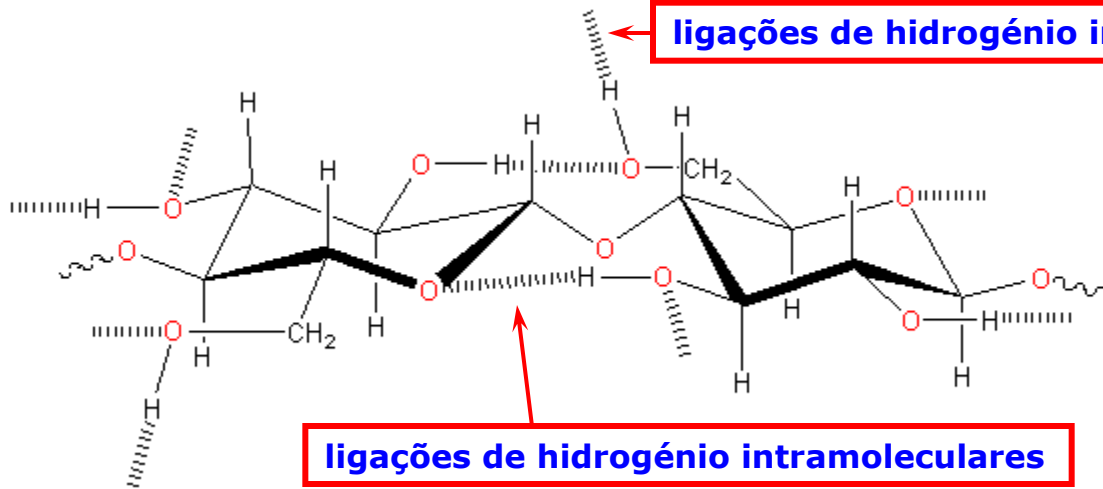
**Lenhina (10-25%)**

# Celulose

homopolimero de unidades de  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucopirranose



**Celobiose**



## Hemiceluloses

**Natureza heteropolissacarídica, compostos por açúcares de 5 e 6 átomos de carbono: xilose, glucose, manose, arabinose e galactose, ácidos orgânicos (urónicos e acético);**

**Conforme a composição e predominância de monossacáridos:**  
xilanas, mananas, arabinanas,  
galactanas, arabino-xilanas,  
galacto-mananas, galacto-arabino-xilanas

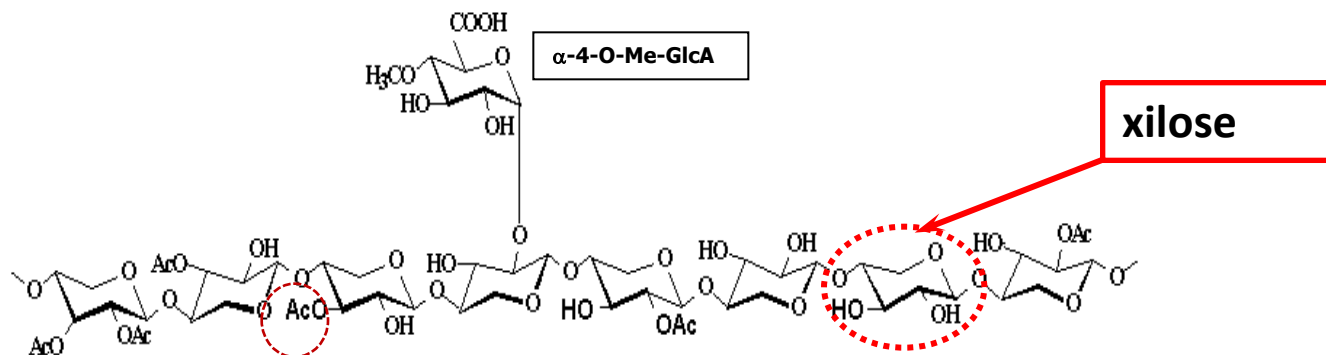
**Matriz suporte para as microfibrilas de celulose**

**São decompostas por um amplo espectro de microrganismos, em particular fungos filamentosos.**

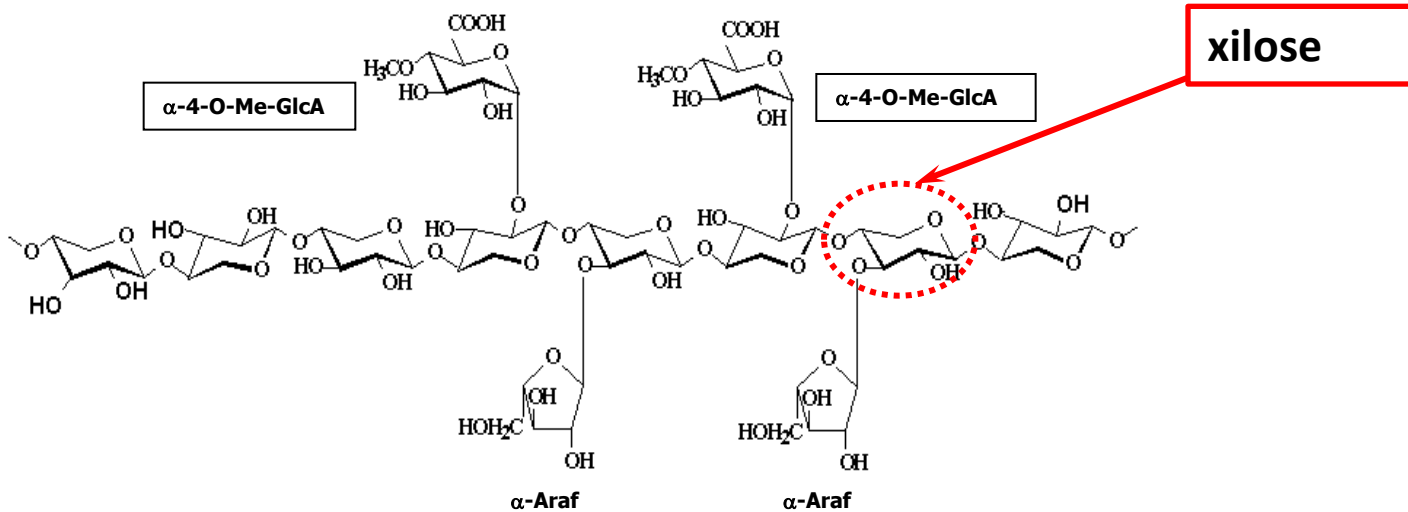


# Exemplos de Estruturas de Xilanas de folhosa (A) e conifera (B)

(A)

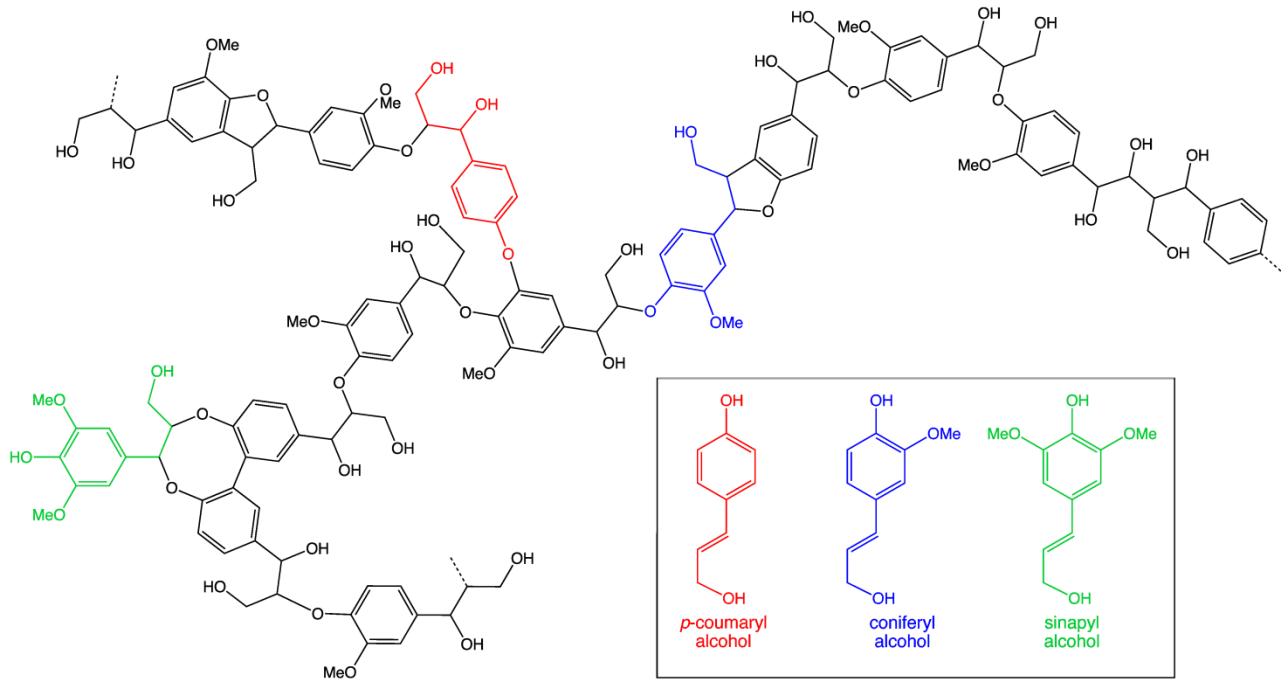


(B)



**Ac:** grupo acetil;  **$\alpha$ -Araf:**  $\alpha$ -arabinofuranose;  **$\alpha$ -4-o-Me-GlcA:** ácido  $\alpha$ -4-o-metilglucurônico

# Lenhina



## Caracterização da biomassa

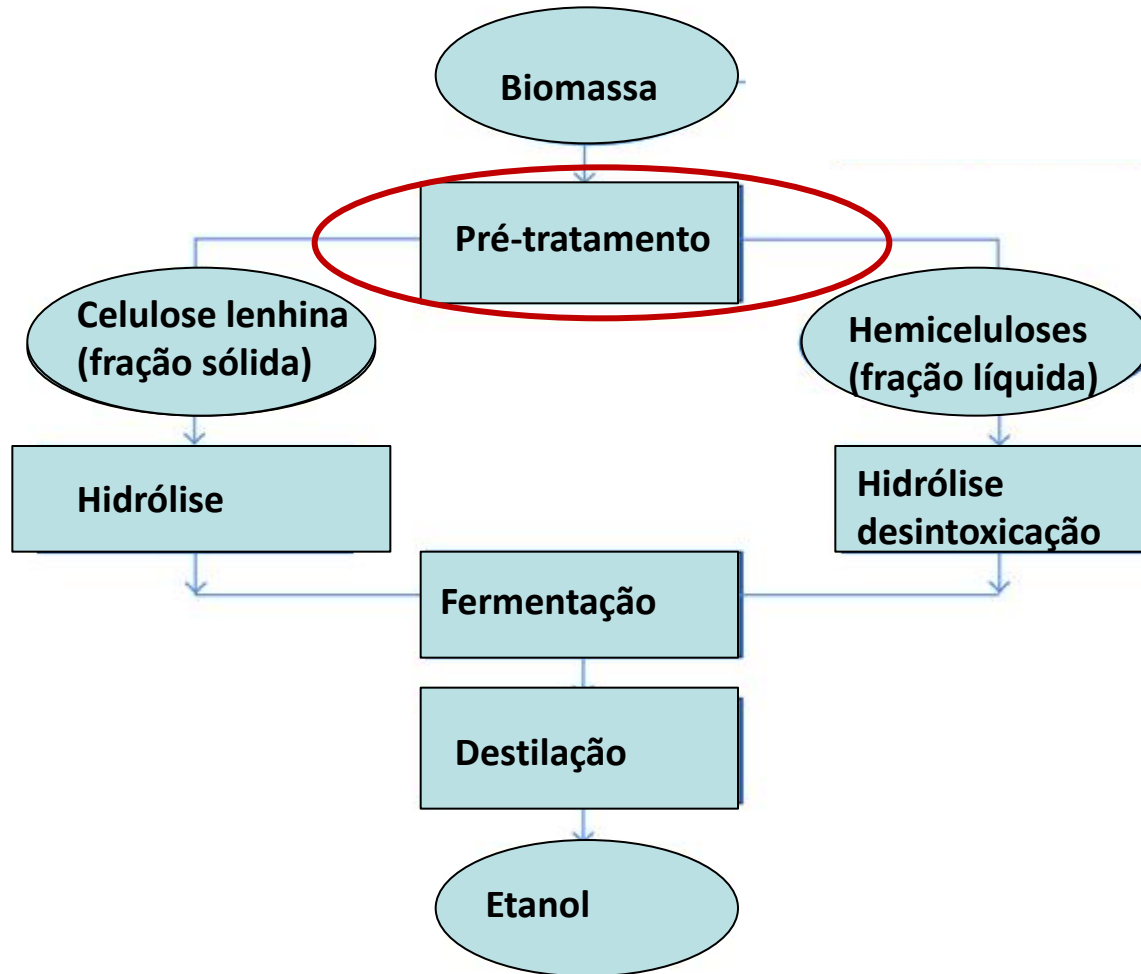
<i>Tipo de biomassa</i>	<i>Celulose</i>	<i>Hemiceluloses</i>			<i>Lenhina</i>
	<i>Glicose</i>	<i>Xilose</i>	<i>Arabinose</i>	<i>Manose</i>	
Madeira de folhosas					
Bétula	38,2	18,5	n.d. <sup>a</sup>	1,2	22,8
Salgueiro	43,0	24,9	1,2	3,2	24,2
Madeira de resinosas					
Espruce	43,4	4,9	1,1	12,0	28,1
Pinho	46,4	8,8	2,4	11,7	29,4
Gramineas					
Palha de trigo	38,2	21,2	2,5	0,3	23,4
Palha de arroz	34,2	24,5	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	11,9
Palha de milho	35,6	18,9	2,9	0,3	12,3

<sup>a</sup> Não Determinado

## Preparação da matéria prima

Tratamento físico da matéria prima (limpeza e trituração) com o objetivo de aumentar a área específica e torná-la mais acessível aos tratamentos químicos ou biológicos posteriores.





## Pré-tratamento

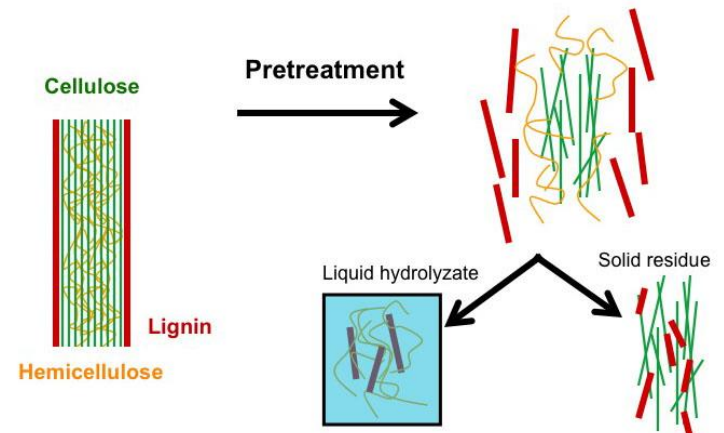
Tem por objectivo tornar os materiais lenhocelulósicos mais reactivos com mínima produção de inibidores da fermentação

Fragilizar a estrutura da lenhina

Fragilizar a estrutura das hemiceluloses e/ou remove-las

Reduzir a cristalinidade da celulose

Aumentar a porosidade das matérias primas



# Pré-tratamento da biomassa

## Físicos

- Fragmentação mecânica
- Extrusão

## Físico-químicos

- Explosão a vapor
- Água líquida Sobreaquecida
- Explosão de fibras com amoníaco

## Químicos

- Ácido
- Alcalino

## Biológicos

- Microrganismos

# Pré-tratamentos

**(Despolimerização e dissolução das hemiceluloses)**

## Processos físicos

### Explosão de vapor:

A biomassa triturada é tratada com vapor (160 °C-260 °C) seguida de uma descompressão rápida (1-10 min; rendimento de hidrólise das hemiceluloses 45-65%)

**Efeitos: Auto-hidrólise da biomassa (ácido acético)**

**Desfibrilação e rompimento da estrutura lenhosa**

### Termo-hidrólise:

Utiliza água quente a alta pressão (30 min; rendimento de hidrólise das hemiceluloses 88-98%) sem descompressão rápida.



## Processos Químicos

### Hidrólise ácida :

**Ácidos sulfúrico, clorídrico, nítrico, concentrados ou diluídos (2-10 min; rendimento de xilose 75-90%)**

### Hidrólise alcalina :

**Uso de bases como o hidróxido de sódio ou cálcio (2min; rendimento de xilose 65-75%)**

### Com solventes:

**Mistura de um solvente orgânico (por ex. metanol, etanol e acetona) com um catalisador ácido ( $H_2SO_4$ , HCl) é usada para quebrar as ligações internas da lenhina e das hemiceluloses (40-60 min; rendimento de xilose 70-90%)**

## Processos combinados

### **Explosão de vapor catalisada:**

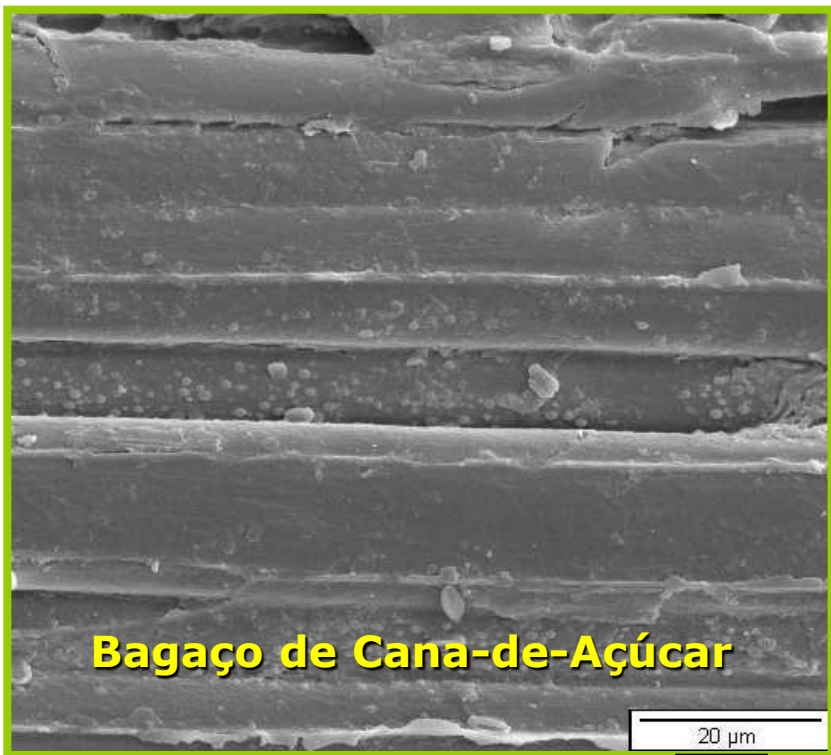
**Adição de  $H_2SO_4$ , ( $SO_4$ ) ou  $CO_2$  na explosão de vapor (1-4 min; rendimento de xilose 88%)**

### **Afex (ammonia fiber explosion):**

**(rendimento de xilose 50-90%)**

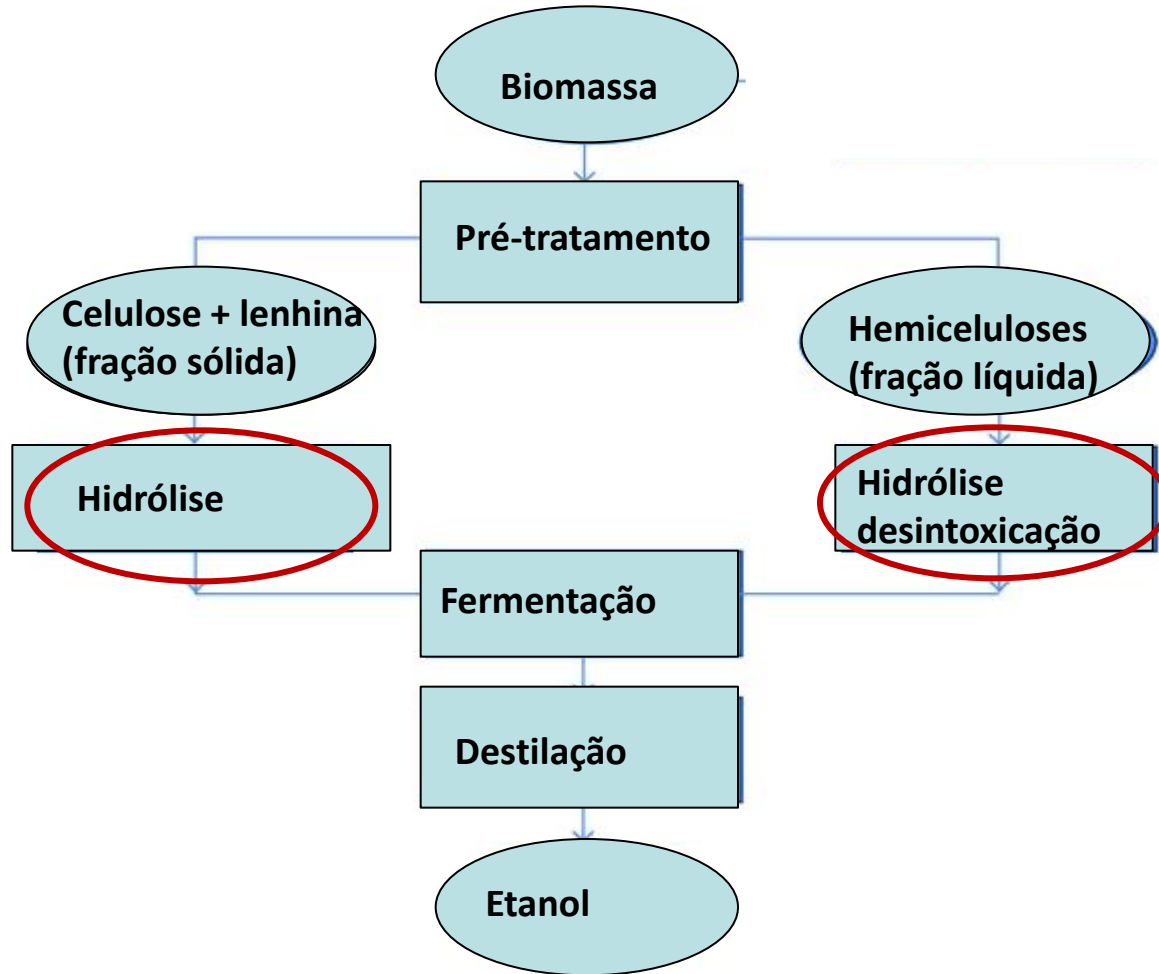
### **Explosão $CO_2$ :**

**(rendimento de xilose 75%)**

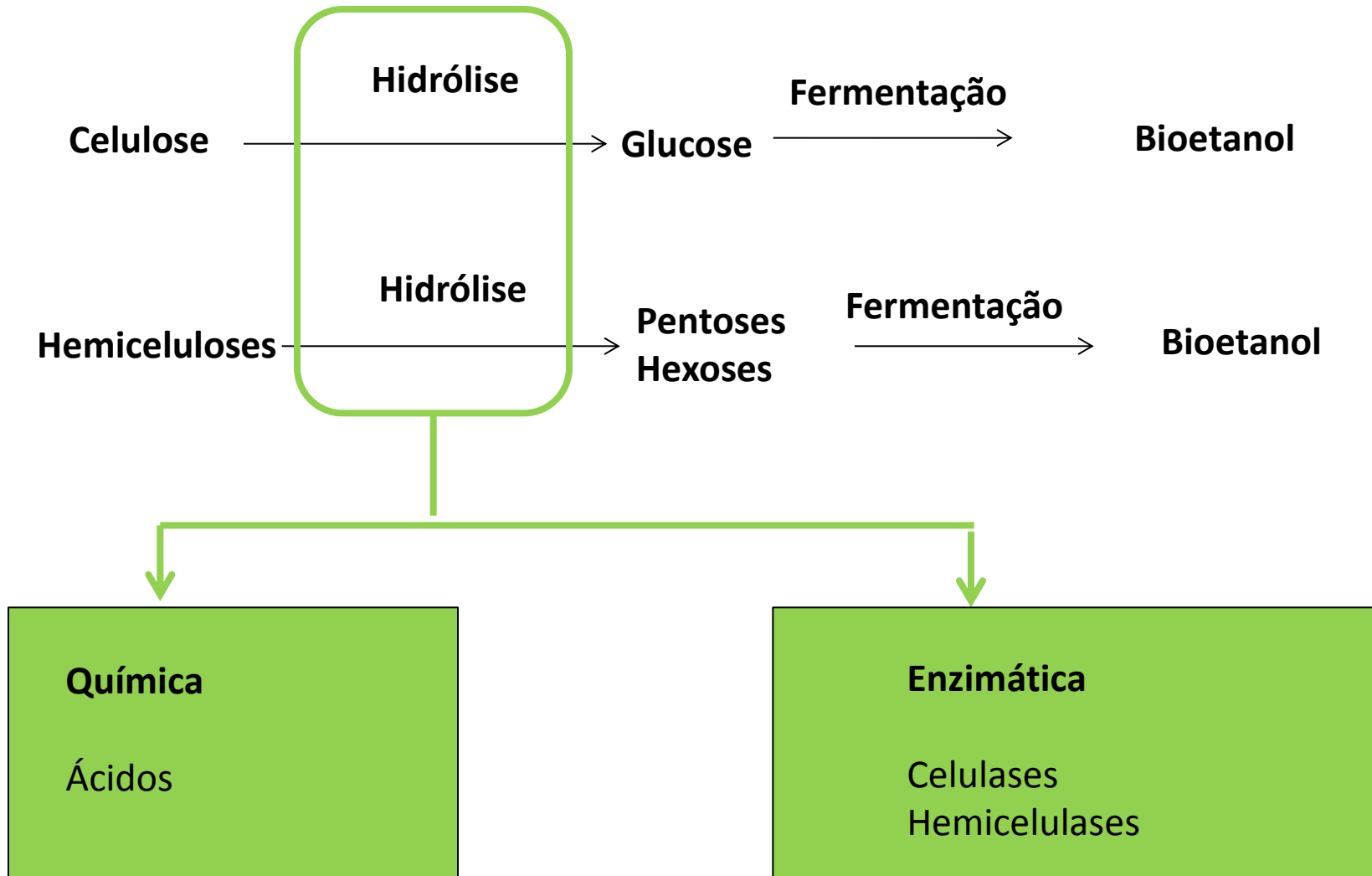


**PRÉ-TRATAMENTO**

**X 1000**



# Sacarificação ou Hidrólise da biomassa Pré- tratada



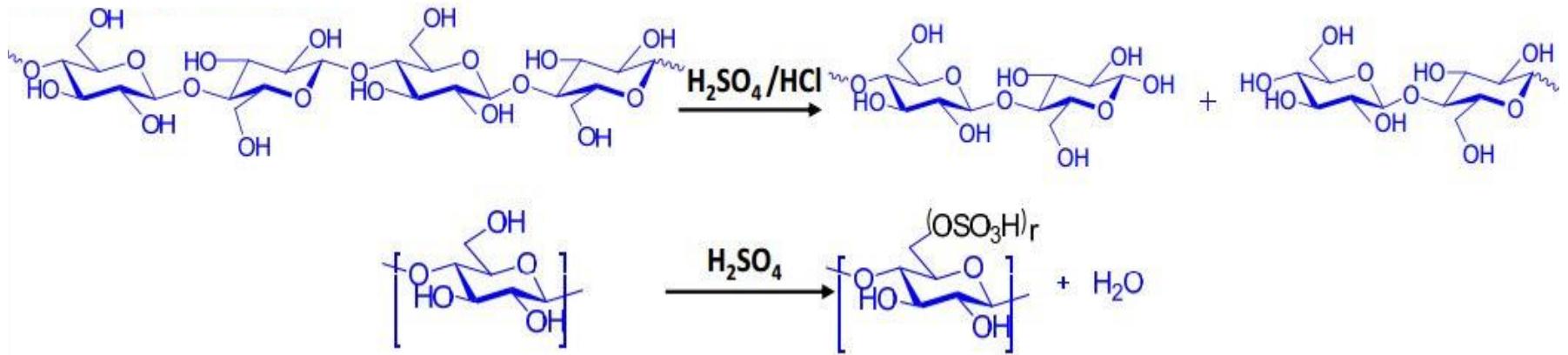
## Hidrólise da celulose

Os sólidos remanescentes obtidos após as hemiceluloses e a celulose terem sido convertidas nos açúcares correspondentes, são lavados secos e utilizados como combustível

Na etapa de hidrólise propriamente dita, a celulose é convertida em glucose (hexoses)



a reacção pode ser catalisada por ácido diluído, ácido concentrado ou enzimas (celulases)



**Hidrólise** – adição de  $\text{H}_2\text{O}$  num determinado grupo químico

## Hidrólise ácida

Consiste na aplicação de uma solução de ácido sulfúrico sob condições de pressão e temperatura.

### Ácido diluído:

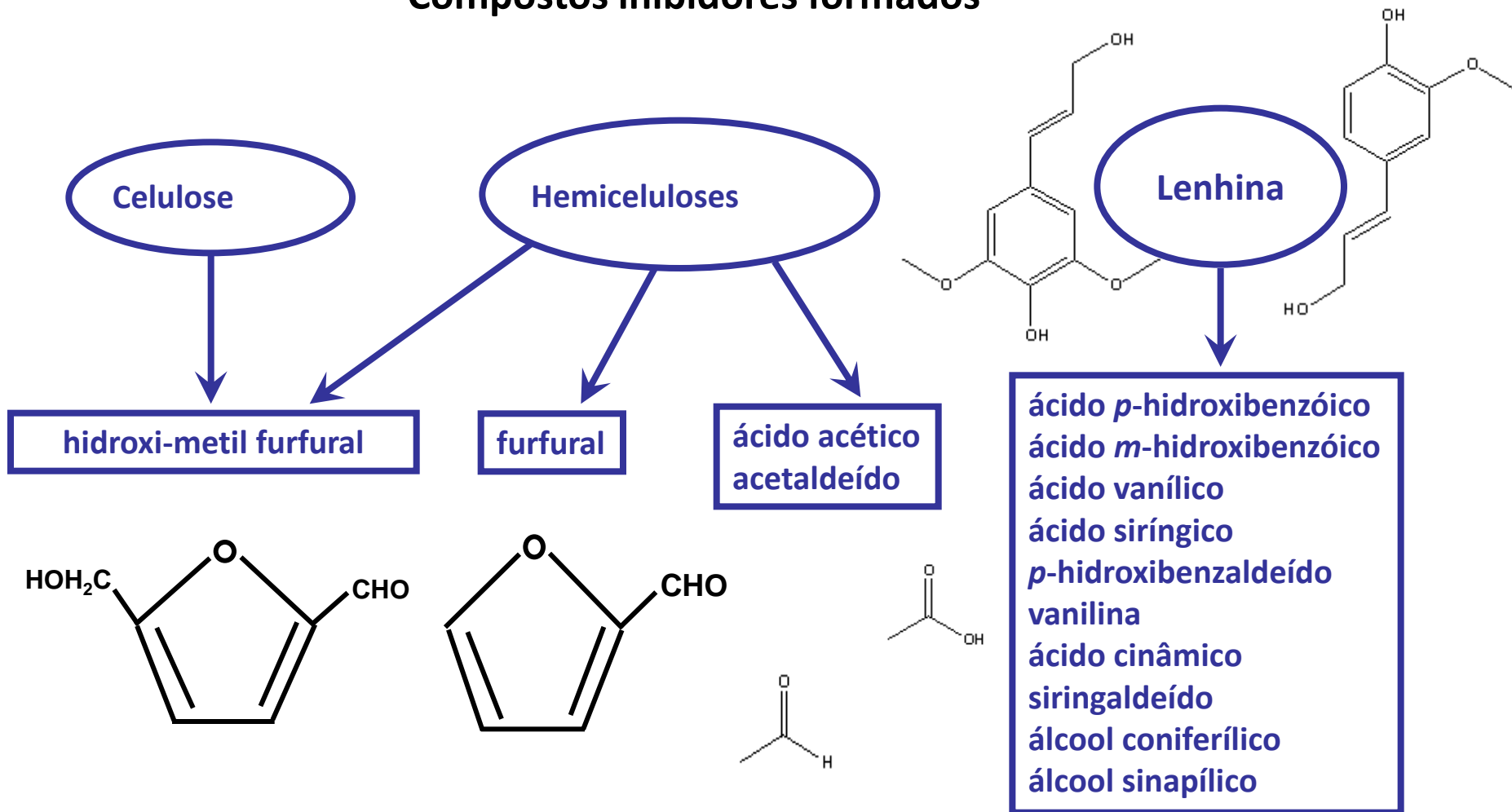
**<1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 215°C; 3 min; rendimento em glucose 50-70%**

### Ácido concentrado:

**30-70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 40°C; 2-6 h; rendimento em glucose 90%**

Durante a hidrólise ácida, a xilose é rapidamente degradada a furfural e outros co-produtos de condensação, os quais são inibitórios a microrganismos

## Compostos inibidores formados





O hidrolisado produzido é submetido a uma sequência de tratamentos, para permitir a actividade da levedura de fermentação alcoólica.

- ***Vaporização*** - em que ocorre o despreendimento da fracção rica em furfural
- ***Neutralização*** – em que o pH da solução é da ordem de 1,5 é levado a níveis mais adequados á actividade da levedura, mediante a adição de carbonato de cálcio.
- ***Filtração*** – em que o sulfato de cálcio formado no processo de neutralização e a matéria orgânica são removidos
- ***Arrefecimento*** – o hidrolisado filtrado que está a cerca de 95 °C e é arrefecido até 30 a 32 °C que é a temperatura adequada á fermentação alcoólica.

## Hidrólise enzimática da celulose

No processo enzimático, a hidrólise da celulose é catalisada por enzimas chamadas genericamente de **celulases**

Existem vários microrganismos que têm a capacidade de degradar a celulose.

**fungos** - *Fusarium graminearum*, *Trichoderma viride* e *Aspergillus niger*

**bactérias** - *Thermonospora survata* (actinomiceta) *Sporocytophage* spp. e *Cytophage* spp.

## Hidrólise enzimática da celulose

Todos estes microrganismos lançam para o meio extracelular as enzimas necessárias à hidrólise completa da celulose

**endoglucanases**

**celobiohidrolases (exoglucanases)**

**$\beta$ -glucosidases**

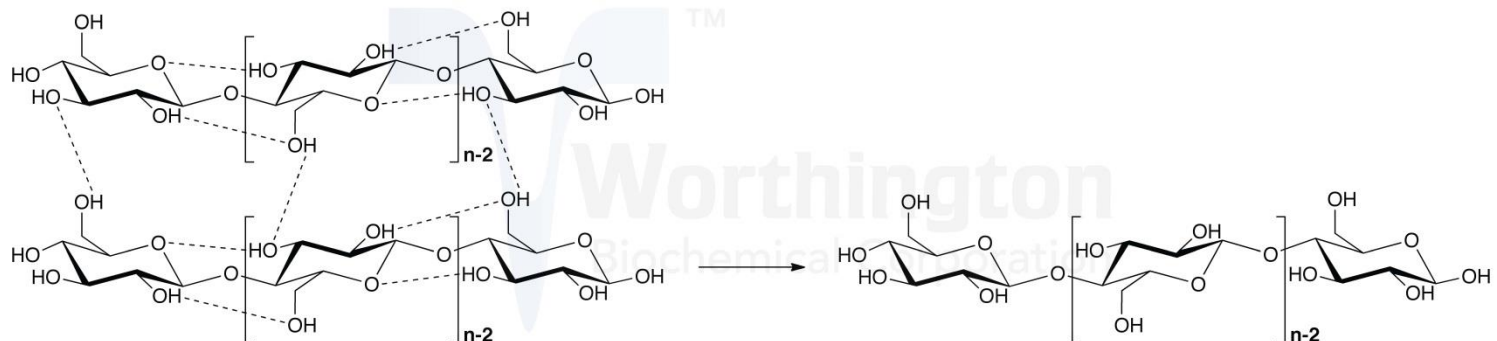
**celulases; 50 °C; pH 4,5-6,0; 1,5 dia; rendimento em glucose 75-95%**

**endoglucanases** (que atacam as cadeias de celulose para produzir polissacáridos de menor comprimento)

**exoglucanases** (que atacam os terminais não-redutores das cadeias mais curtas e removem a celobiose)

**$\beta$ -glucosidases** (que hidrolisam a celobiose e outros polímeros)

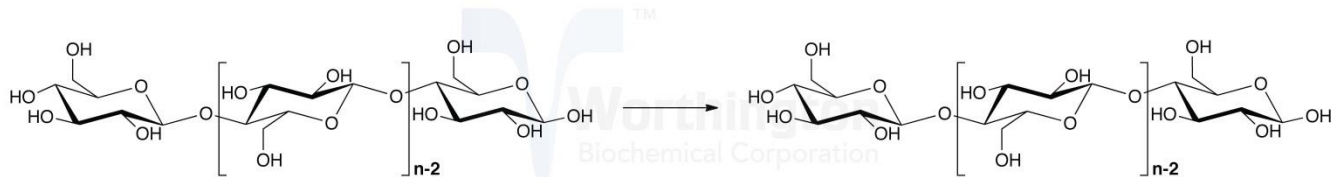
## Endocellulase



Cellulose (crystal;  $n = 10^2 - 10^4$  glucose residues)

Cellulose ( $n = 10^2 - 10^4$  glucose residues)

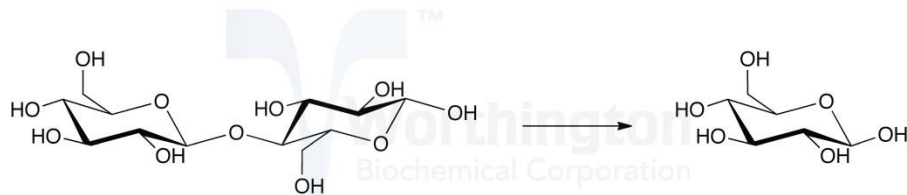
## Exocellulase



Cellulose ( $n = 10^2 - 10^4$  glucose residues)

Cellulose and cellobiose ( $n = 2, 4$  glucose residues, respectively)

## Cellobiase



Cellobiose

$\beta$ -D-Glucose

## **Factores limitantes à hidrólise enzimática da celulose**

### **Factores associados ao substrato**

**aumento da resistência da celulose à acção enzimática**

**presença de hemiceluloses e lenhina**

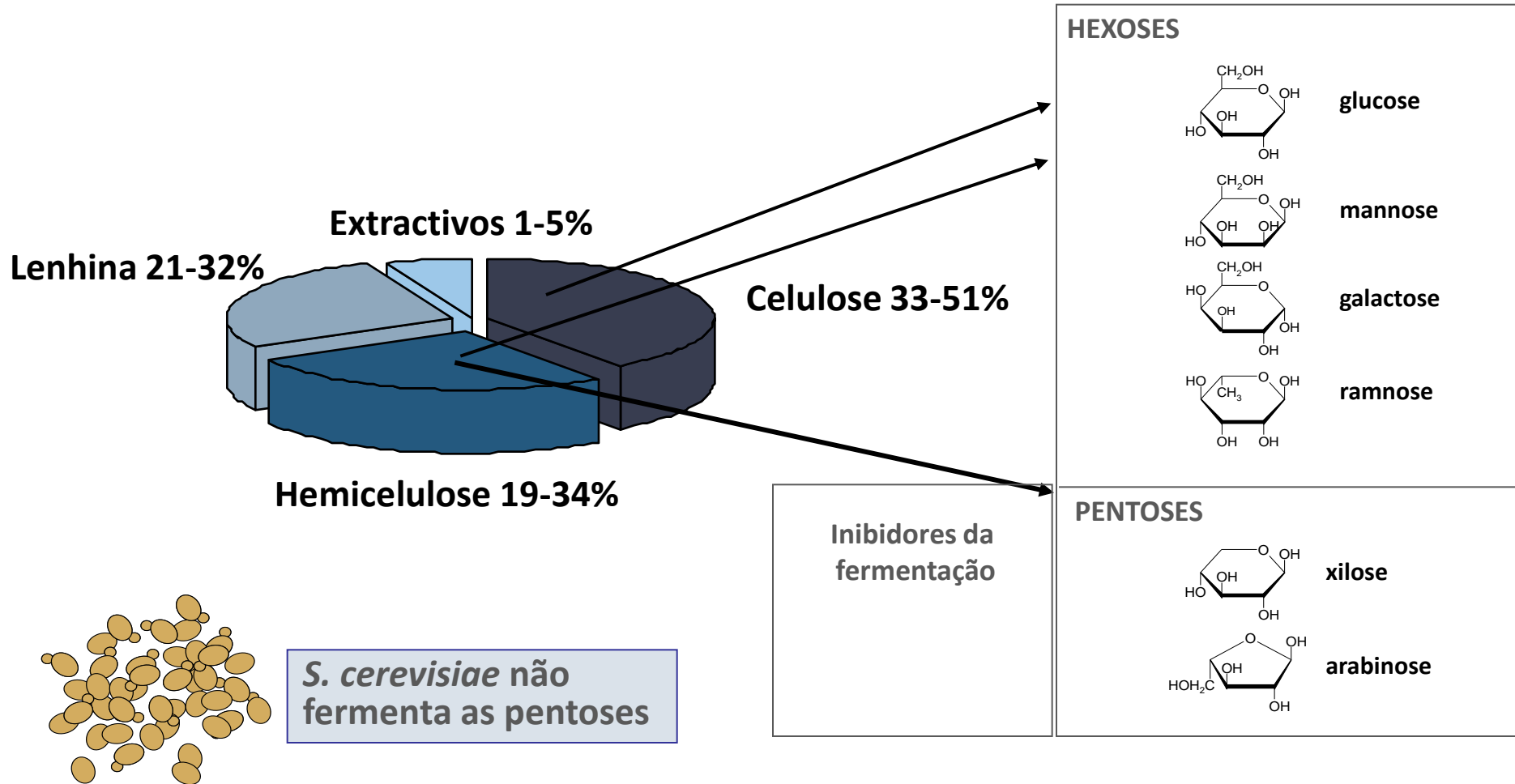
### **Factores associados ao processo hidrolítico,**

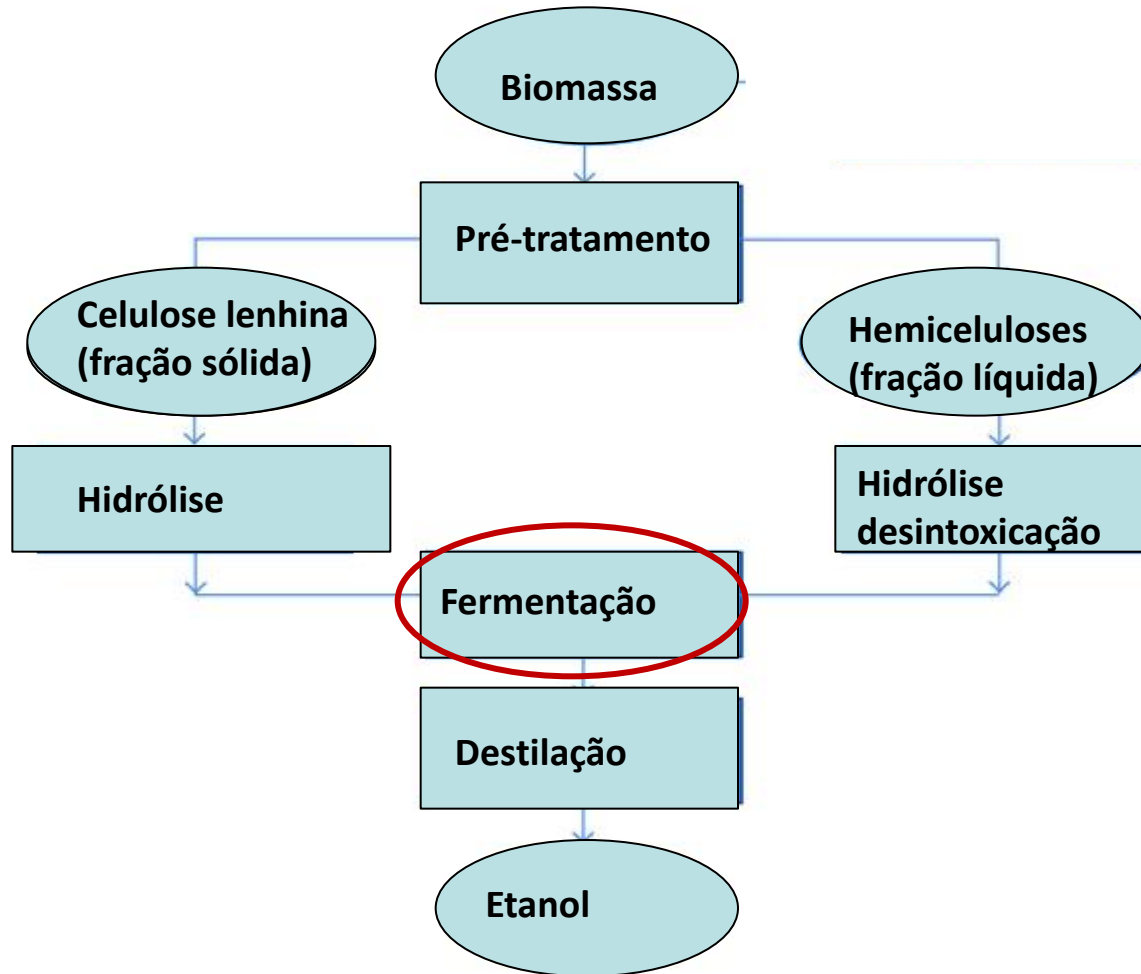
**inibição retroactiva das celulasas, devida ao aumento do produto final de hidrólise no meio de reacção (glucose e celobiose)**

**inactivação ou desnaturação das enzimas pelo efeito prolongado da temperatura e agitação**

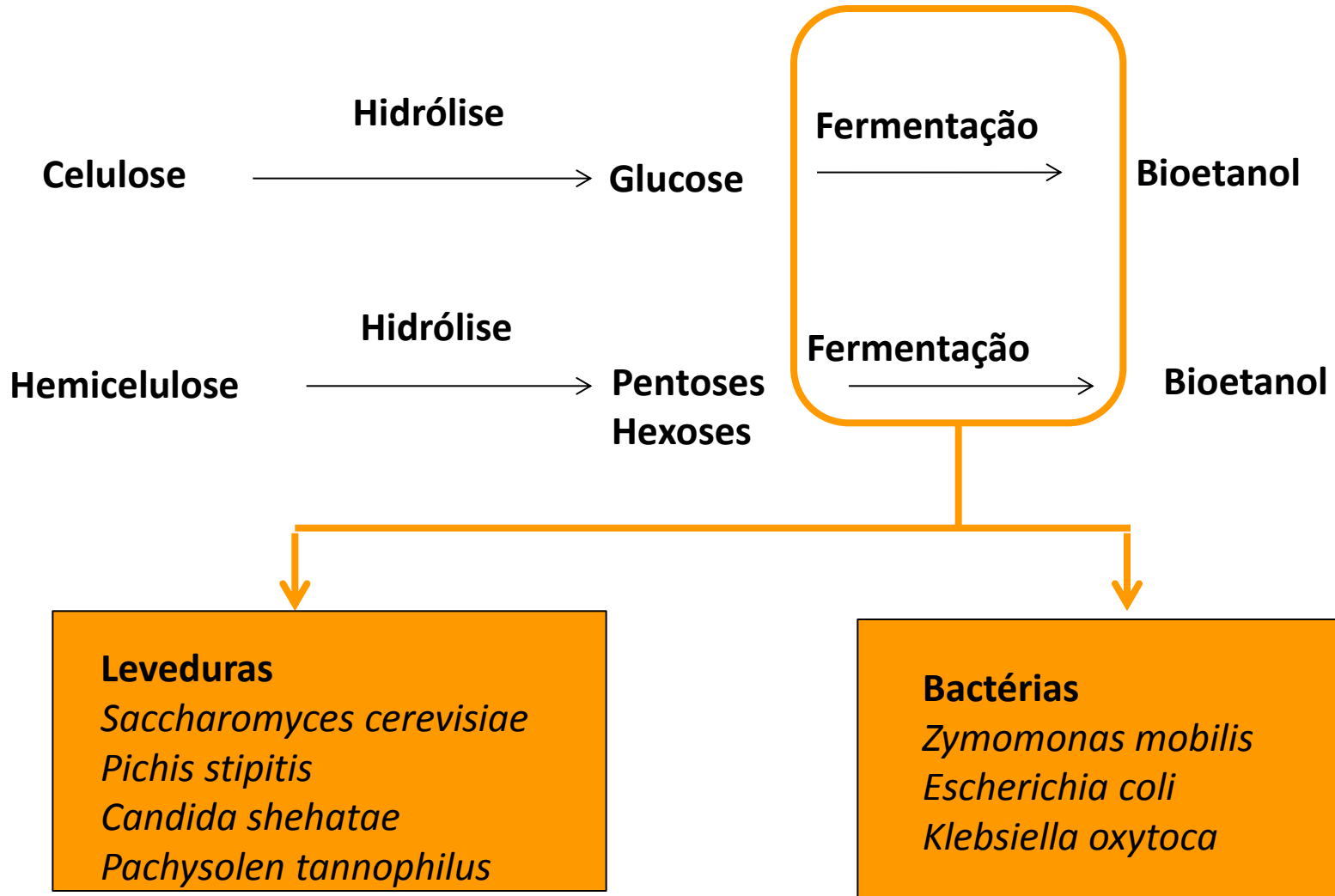
**adsorção de um ou mais componentes enzimáticos sobre complexos lenhina-hidrato de carbono (hemicelulose e lenhina)**

# Composição dos hidrolisados





# Fermentação

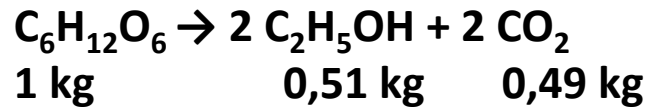




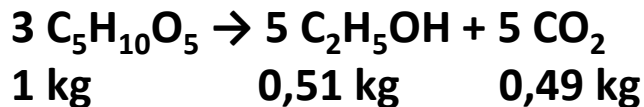
# Fermentação

De acordo com as reacções, a produção máxima teórica é de 0,51 kg de etanol e de 0,49 kg de dióxido de carbono, por kg de açúcar fermentado

Fermentação de hexoses em etanol:



Fermentação de pentoses em etanol:



# Fermentação alcoólica

É um processo anaeróbico para produção de energia, que ocorre com degradação dos hidratos de carbono e formação de etanol e CO<sub>2</sub> como compostos principais e, como subprodutos glicerol, ácidos pirúvico e succínico e alcoóis superiores.

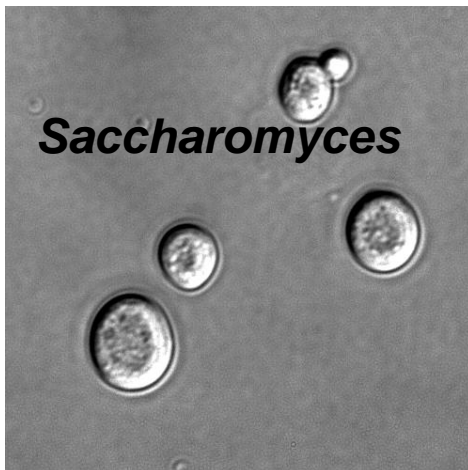
## Microrganismos

### Leveduras

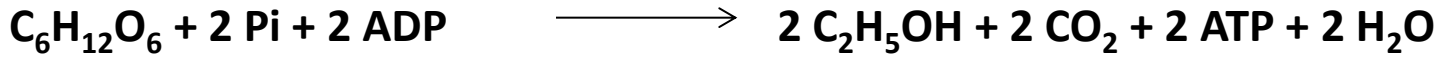
*Saccharomyces cerevisiae*, *Schizosaccharomyces*, *Brettanomyces* *Candida shehatae*  
*Pichia stipitis* etc.

### Bactérias

*Zymomonas mobilis*, etc



## Fermentação



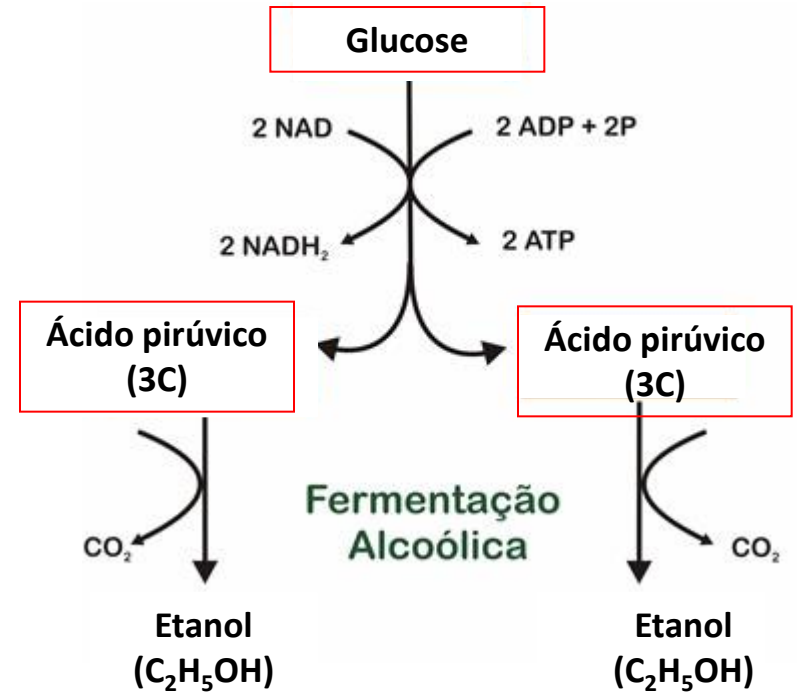
11 reacções

### Glucólise ou via Embden-Meyerhof

Na glicólise, cada molécula de glucose é desdobrada em duas moléculas de piruvato (ácido pirúvico,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ ), com libertação de hidrogénio e energia, por meio de várias reacções químicas.

#### Em anaerobiose:

as duas moléculas de ácido pirúvico produzidas são convertidas em álcool etílico (também chamado de etanol), com a libertação de duas moléculas de  $\text{CO}_2$  e a formação de duas moléculas de ATP.



**Leveduras que fermentam a xilose :**

***Pachysolen tannophilus, Pichis stipitis e Candida shehatae***

**modificações genéticas em espécies de *Saccharomyces cerevisiae***

**Metabolizam a xilose para converter em **xilulose****

**A formação de **xilulose** pode ocorrer de duas formas:**

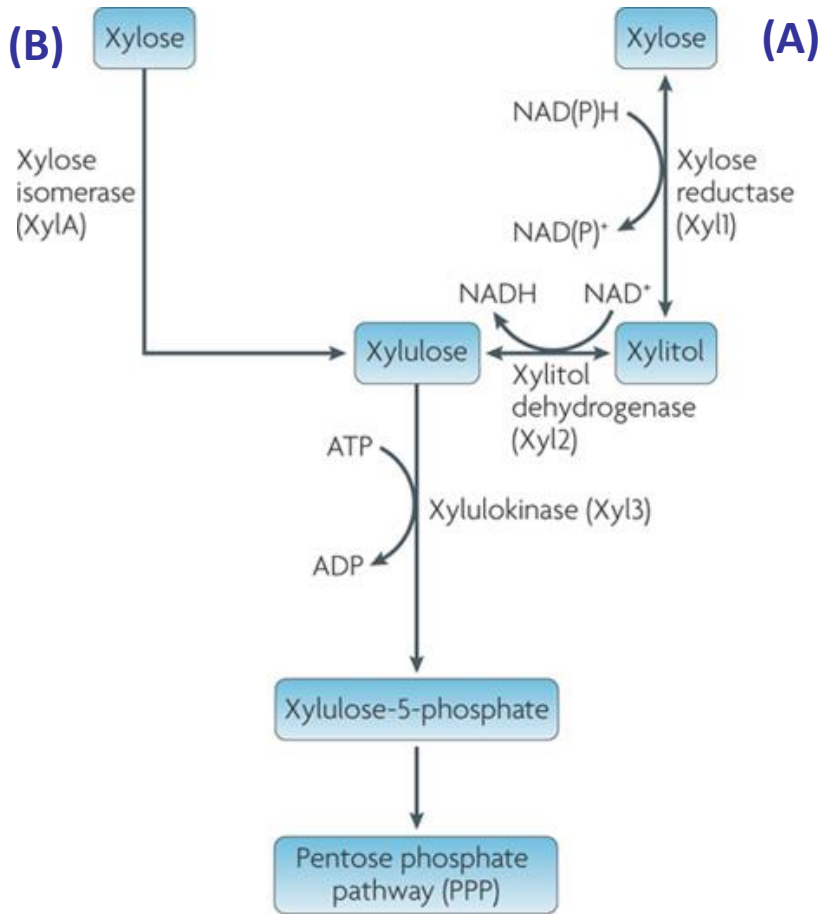
**através da ação da **xilose isomerase**, normalmente em bactérias**

**através da **xilose reductase** e **xilitol desidrogenase** mais comum nas leveduras.**

**Xilulose é fermentada via pentose fosfato**

**A** - formação de **xilulose** através da xilose reductase e xilitol desidrogenase (leveduras).

**B** - formação de **xilulose** através da xilose isomerase (bactérias).



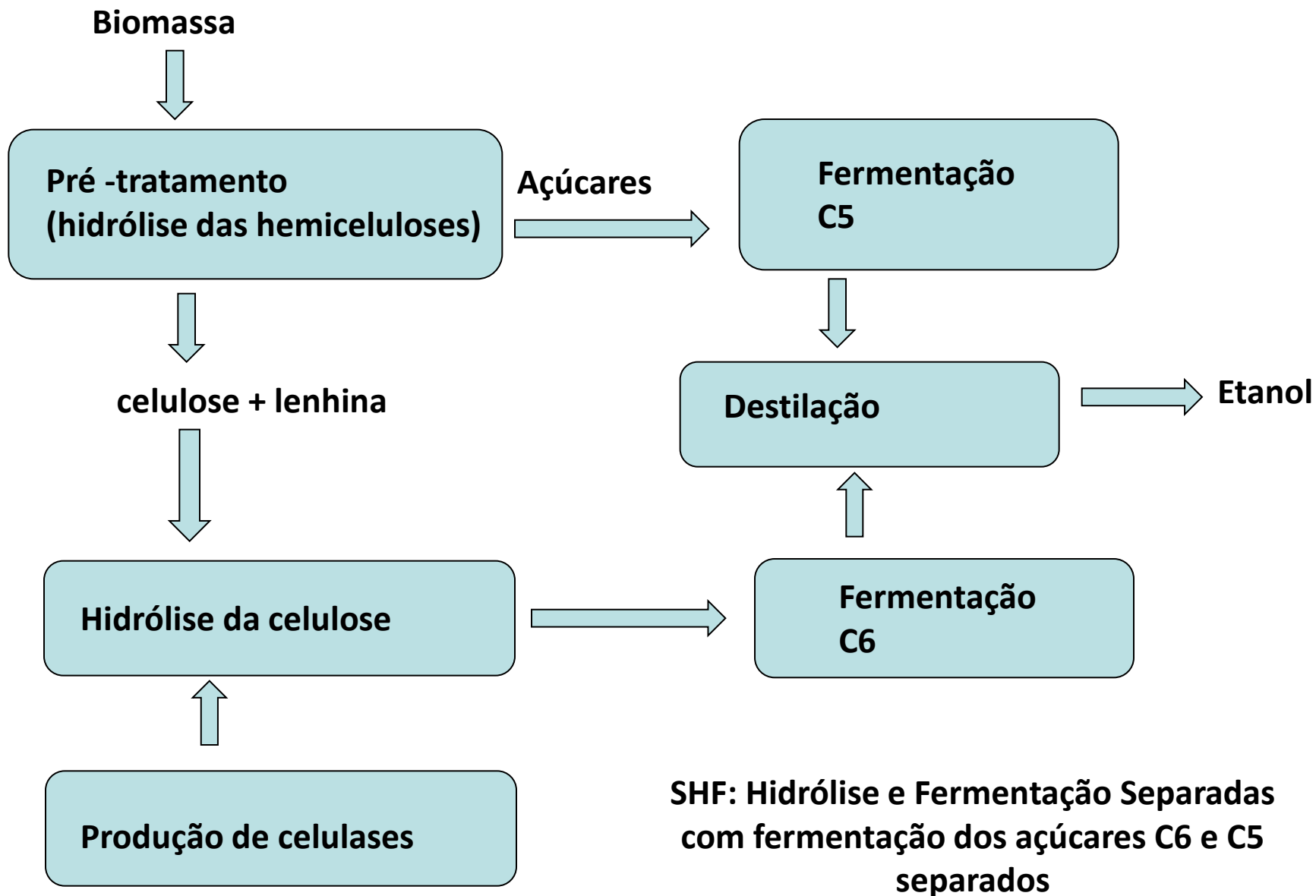
**(A)**

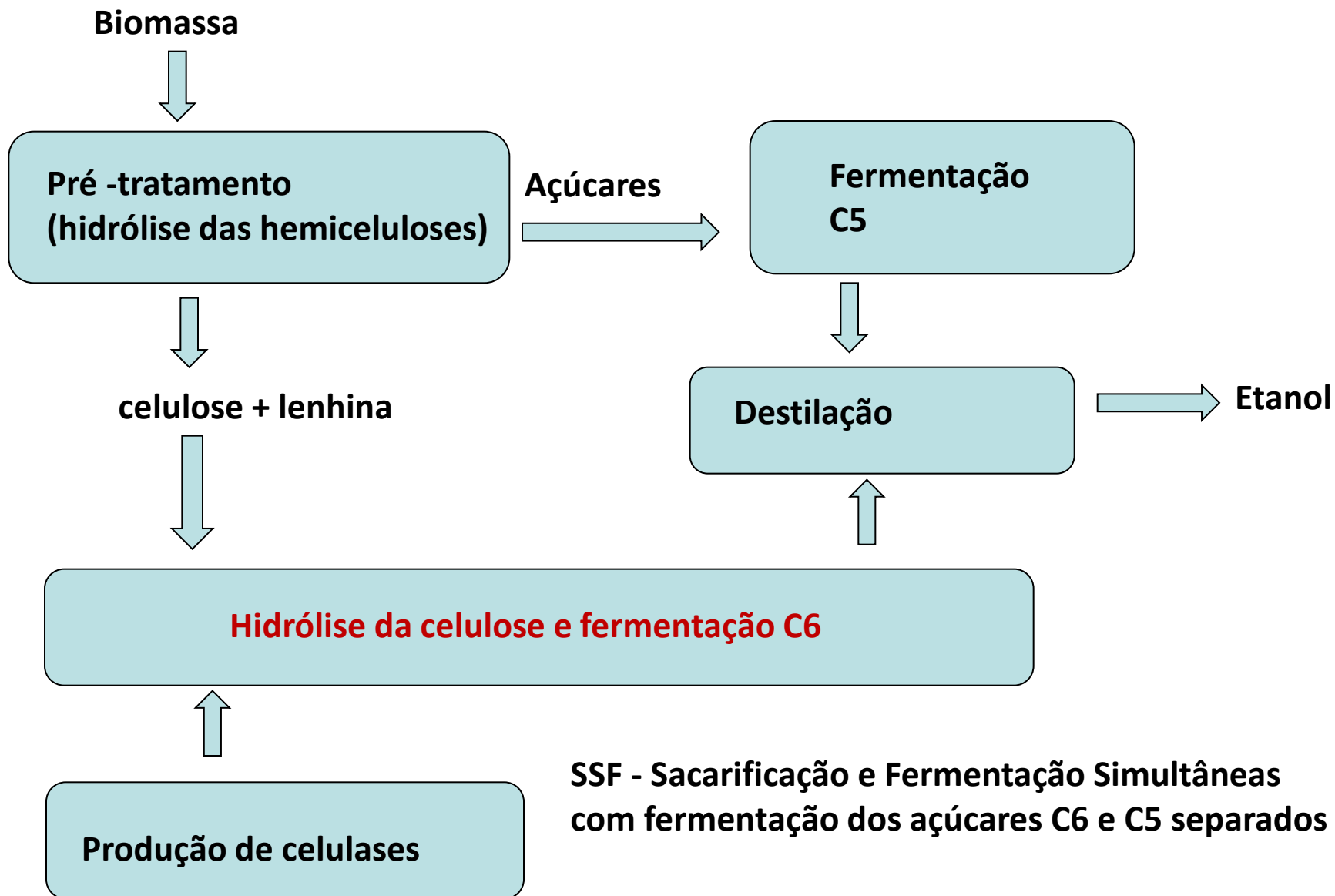
A xilose é reduzida a xilitol pela enzima xilose reductase e requer a presença de NADPH como co-fator, segue-se a oxidação de xilitol a xilulose pela enzima xilitol desidrogenase com a presença de NAD<sup>+</sup>.

A xilulose é posteriormente fosforilada pela enzima xiluloquinase a xilulose-5-fosfato com gasto de ATP.

**Através da via das pentose-fosfato a xilulose-5-fosfato transforma-se em liceraldeído-3-fosfato. Este composto é convertido a piruvato através da via Embden-Meyerhof.**

# **Estratégias de produção de etanol**







## **Sacarificação e Fermentação simultâneas**

### **Vantagens:**

**Único reactor , maiores rendimentos**

**Minimiza a inibição da enzima pela remoção de açúcares do processo**

**Reduz a complexidade do processo**

**Minimiza contaminantes**

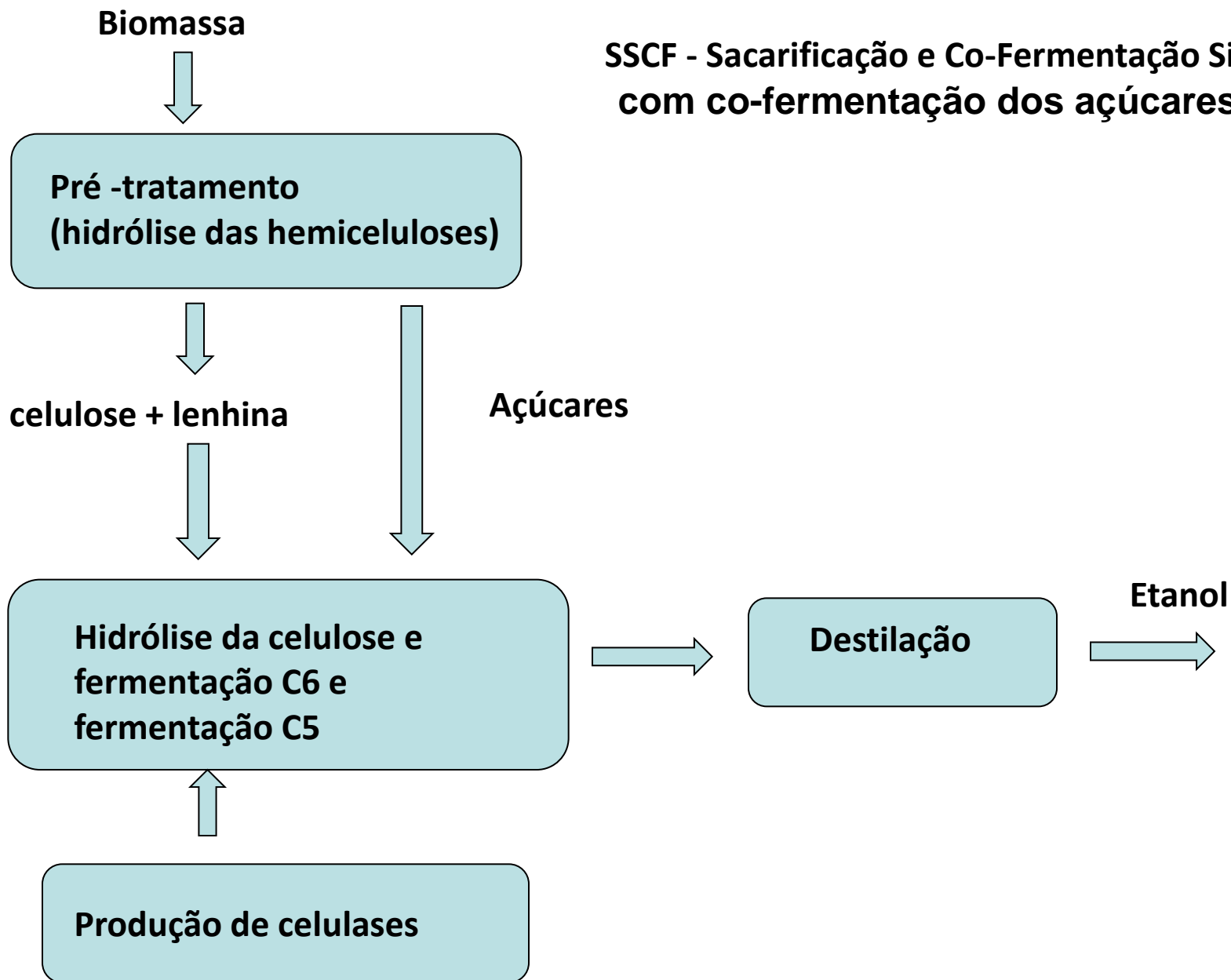
### **Desvantagens:**

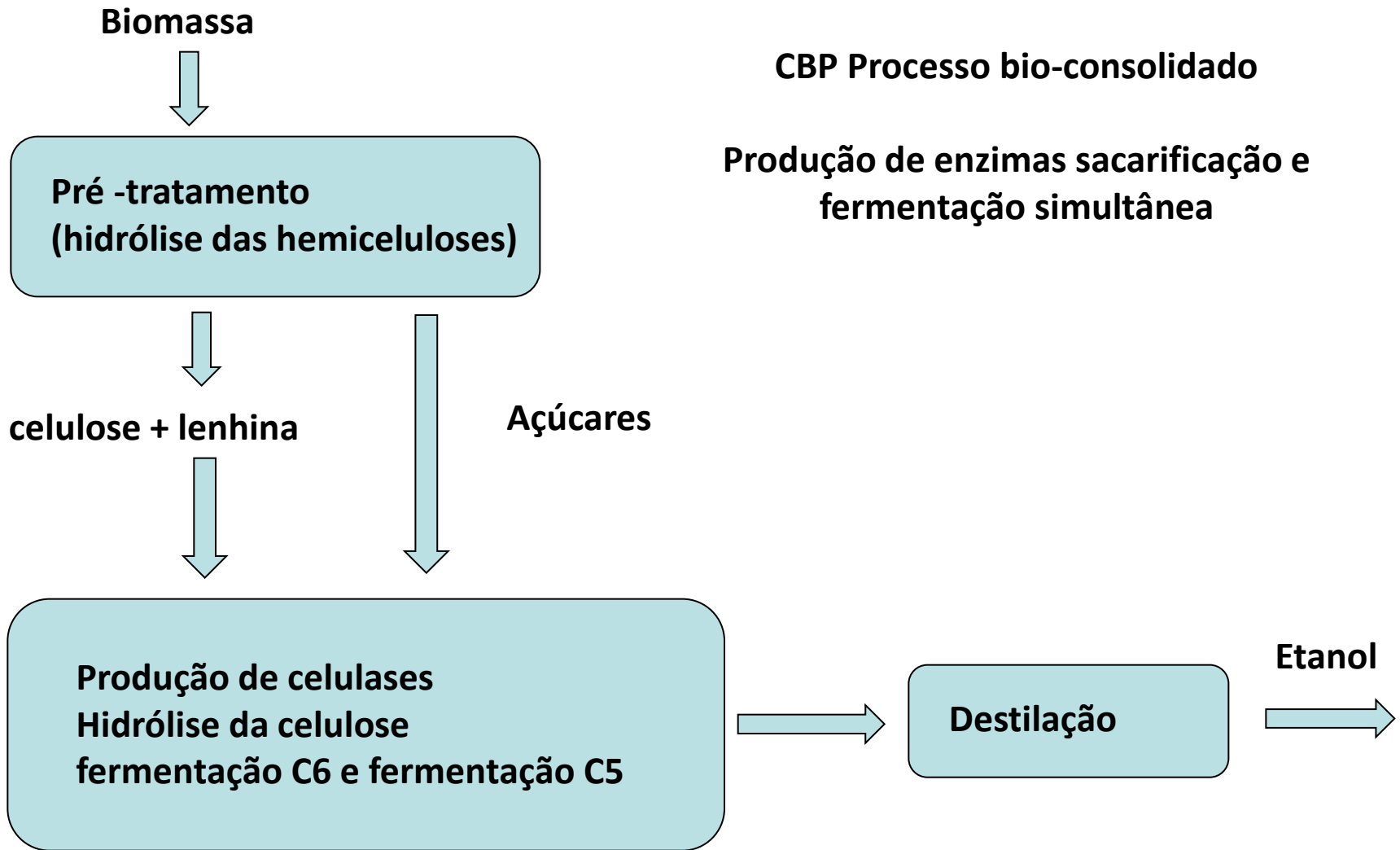
**Mesma temperatura e pH na hidrólise e fermentação**

**Presença da lenhina no reactor**

**Os organismos não podem ser reutilizados**

**SSCF - Sacarificação e Co-Fermentação Simultâneas  
com co-fermentação dos açúcares C6 e C5**





# Destilação

- **A destilação é o modo de separação baseado no equilíbrio líquido- vapor de misturas. As fases com volatilidades diferentes**

**Evaporação do etanol**

**solução a 96% de etanol**

**etanol anidro**



Coluna de Destilação