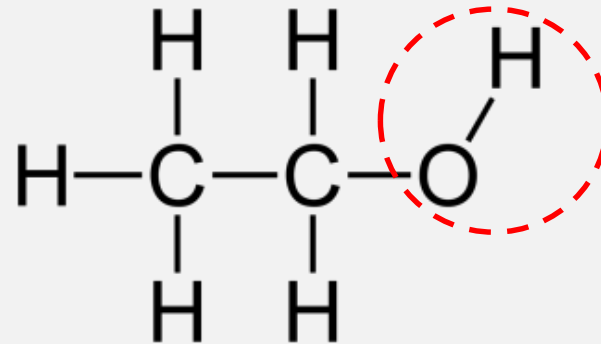


ISA

# PRODUÇÃO DE BIOETANOL

## ETANOL

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

# ETANOL

ISA

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.

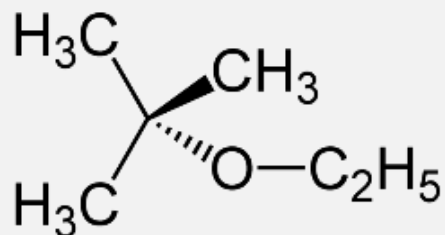
## VANTAGENS

- 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

## ETANOL

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

- na forma hidratada a 96% obriga a adaptações nos motores convencionais
- misturado com a gasolina em diversas percentagens (100%)
- na forma de **ETBE (Éter etil-terc-butílico)** (integrado na gasolina como aditivo)



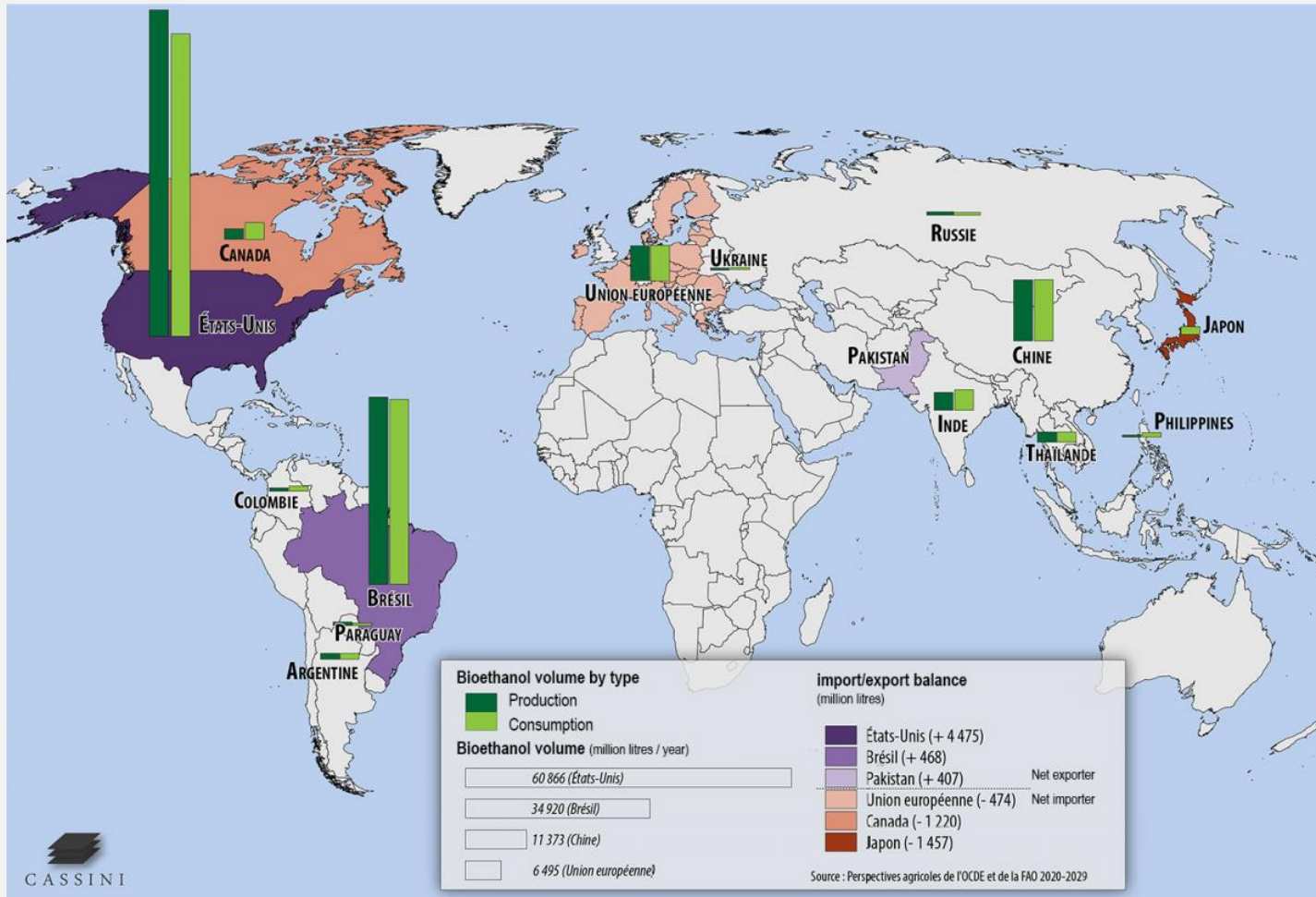
**ETBE (Éter etil-terc-butílico)**

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)	78,3	99,2	72,8
Calor de evaporação (kJ/kg)	842	300	310
Índice de octano	115	79-98	111
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.

# PRODUÇÃO E CONSUMO DE BIOETANOL



European Biodiesel Board: <http://www.ebb-eu.org/stats.php>

## 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, melação)

**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%.

# PRINCIPAIS PRODUTORES DE BIETANOL

ISA

**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



# Common ethanol fuel mixtures

Code	E5	E10	E15	E25	E85	E100
<b>Composition</b>	max 5% anhydrous ethanol  min 95% gasoline	max 10% anhydrous ethanol  min 90% gasoline	max 15% anhydrous ethanol  min 85% gasoline	max 25% anhydrous ethanol  min 75% gasoline	max 85% anhydrous ethanol  min 15% gasoline	~5.3% water  100% Brazilian hydrous ethanol (contains on average 5.3 vol.% water)
<b>Countries</b>	Western Europe today	USA today (Western Europe in near future)	USA EPA approval cars > 2000	Brazil	USA / Europe	Brazil

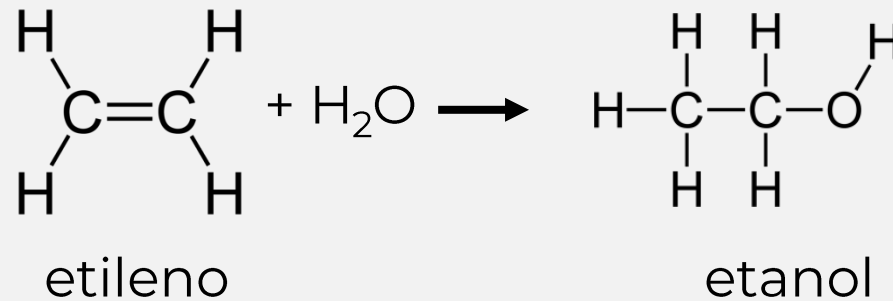
Gasoline blends for use in regular cars

Flex Fuel Vehicles

O etanol pode ser produzido de duas maneiras:

## Via sintética

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



## Via fermentativa

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



## MATERIA-PRIMA

ISA



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

- Plantas de crescimento rápido e de recolha anual, ricas em açúcares simples. São exemplos, os cereais (trigo, milho, centeio, etc.), a beterraba, a cana-de-açúcar, o sorgo sacarino e os tubérculos de tulinambo (rica em inulina)



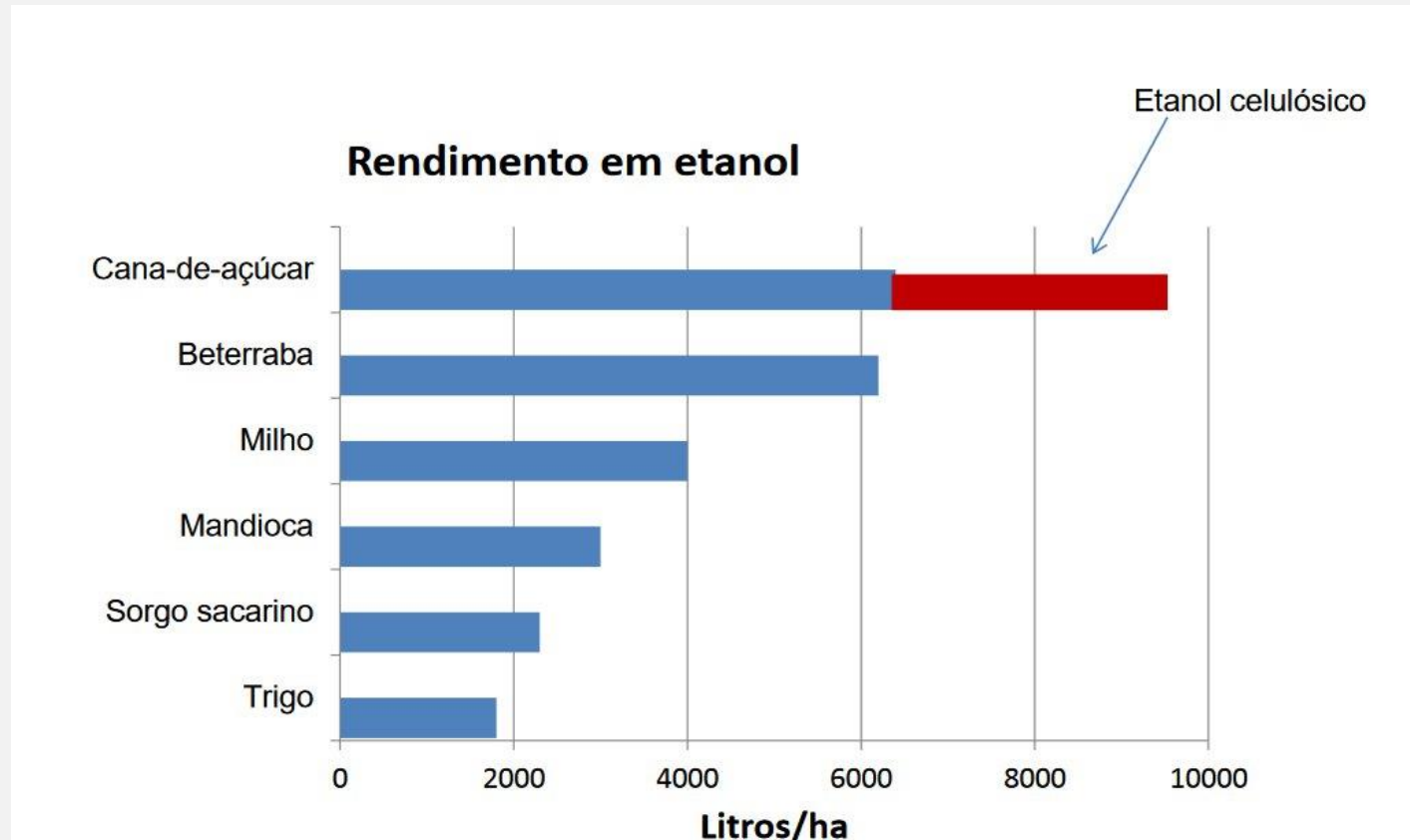
## MATERIAL LENHOCELULÓSICO

### Etanol celulósico



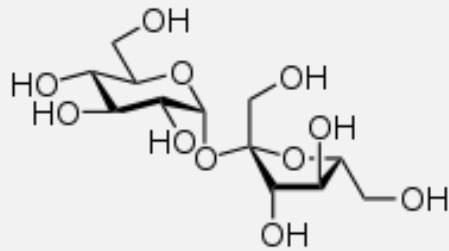
Outra fonte importante de matéria prima para produção de bioetanol (etanol celulósico) é constituída pelos resíduos agrícolas de natureza lenhocelulósica (palhas, carolos de milho, etc.) e pelos resíduos florestais, embora, nestes casos, a fermentação alcoólica seja tecnologicamente mais complexa e economicamente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

## RENDIMENTO EM ETANOL



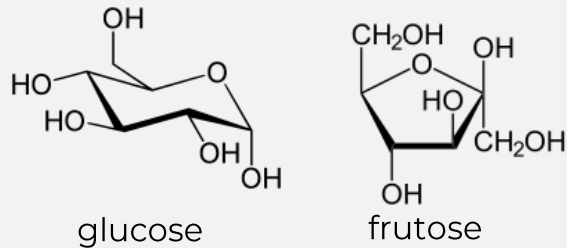
## Brasil e UE

Cana-de-açúcar  
Beterraba sacarina



Sacarose

1. 



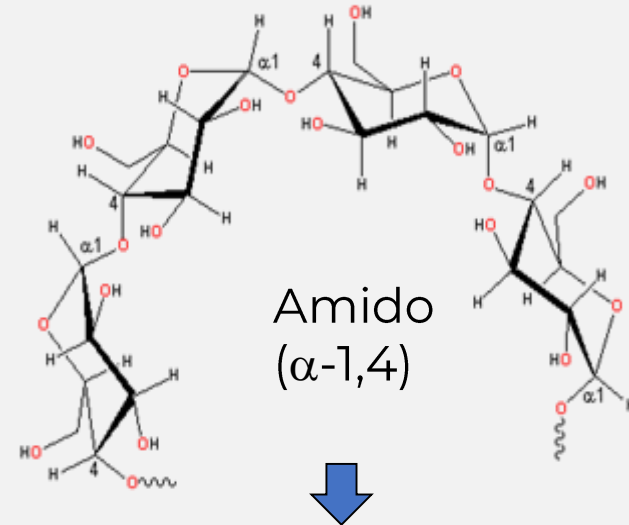
glucose

frutose

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

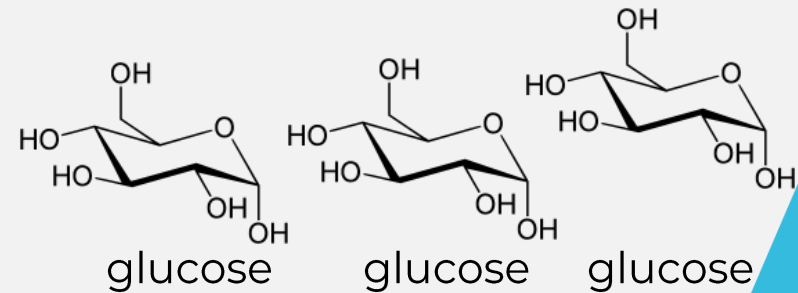
## EUA e UE

Milho e outros cereais



Amido  
( $\alpha$ -1,4)



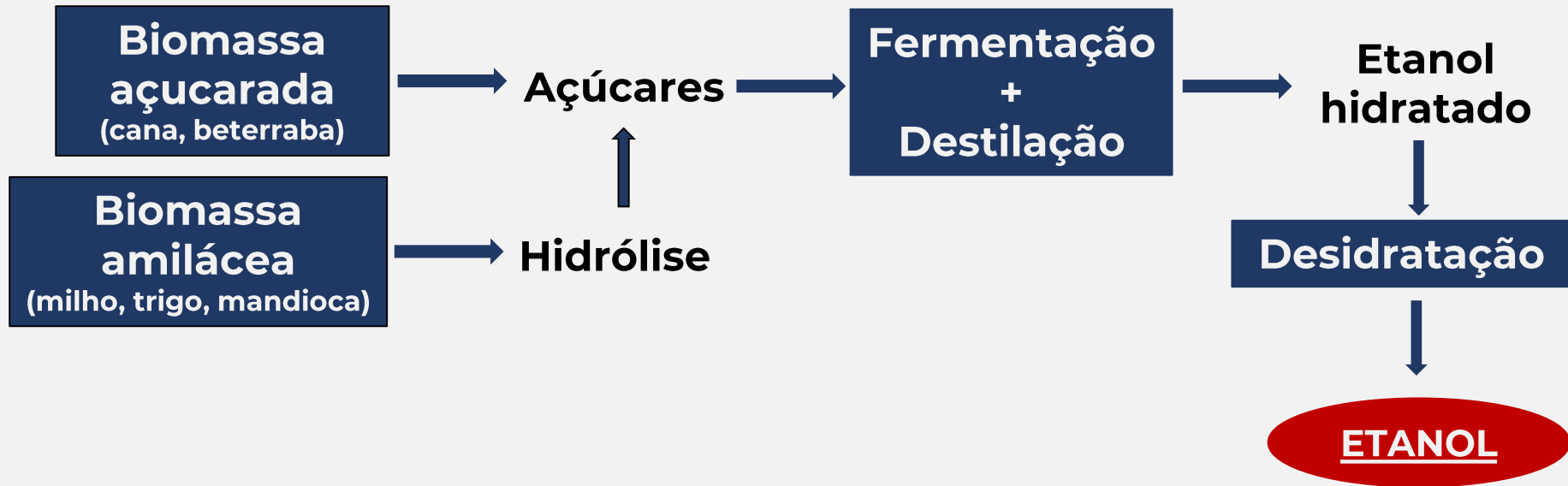


glucose

glucose

glucose

## ETANOL DE 1ª GERAÇÃO





## PRODUÇÃO DE BIOETANOL

**Substrato:** matérias-primas açucaradas

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

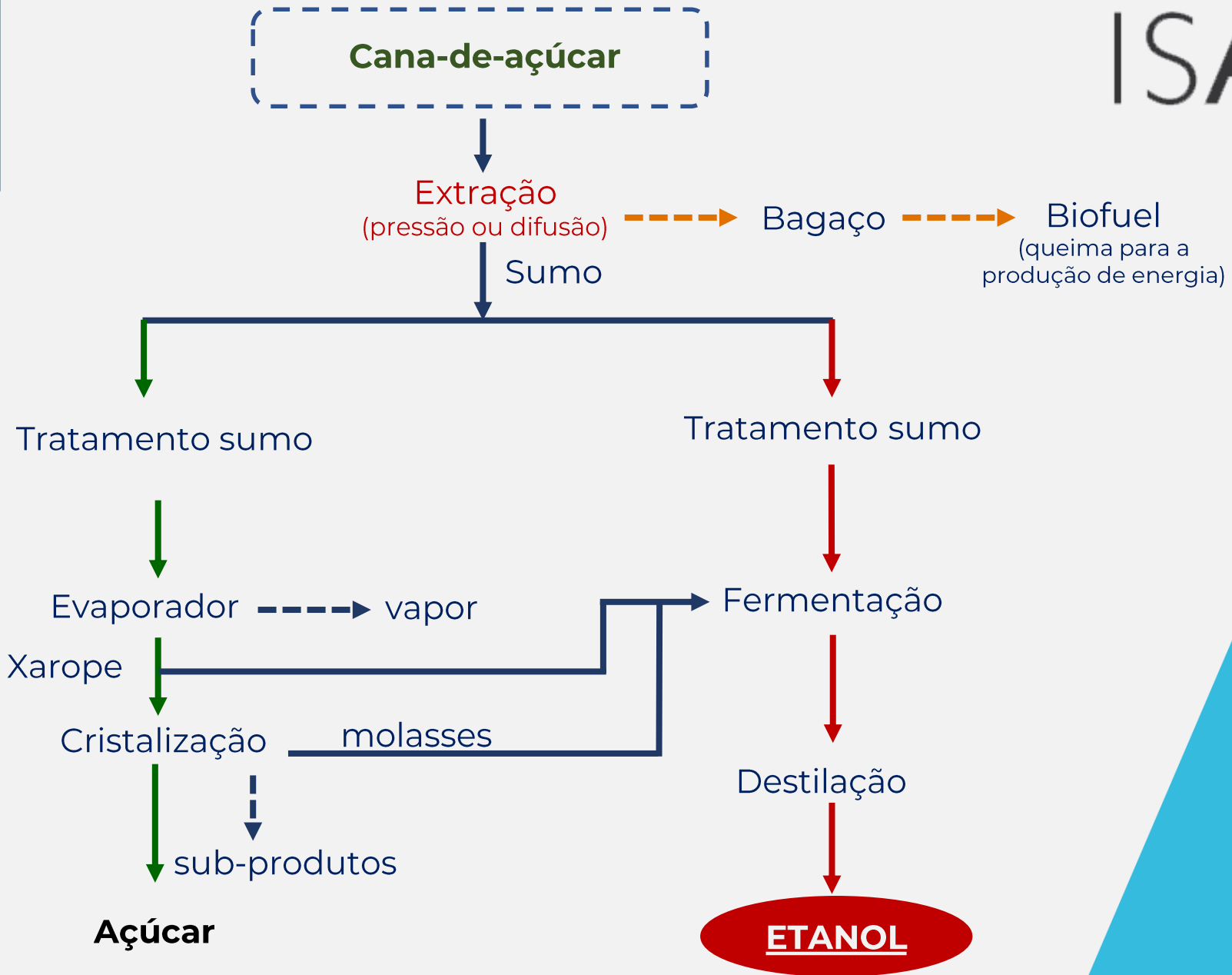
*Não é necessário hidrólise*

Etapas do processo

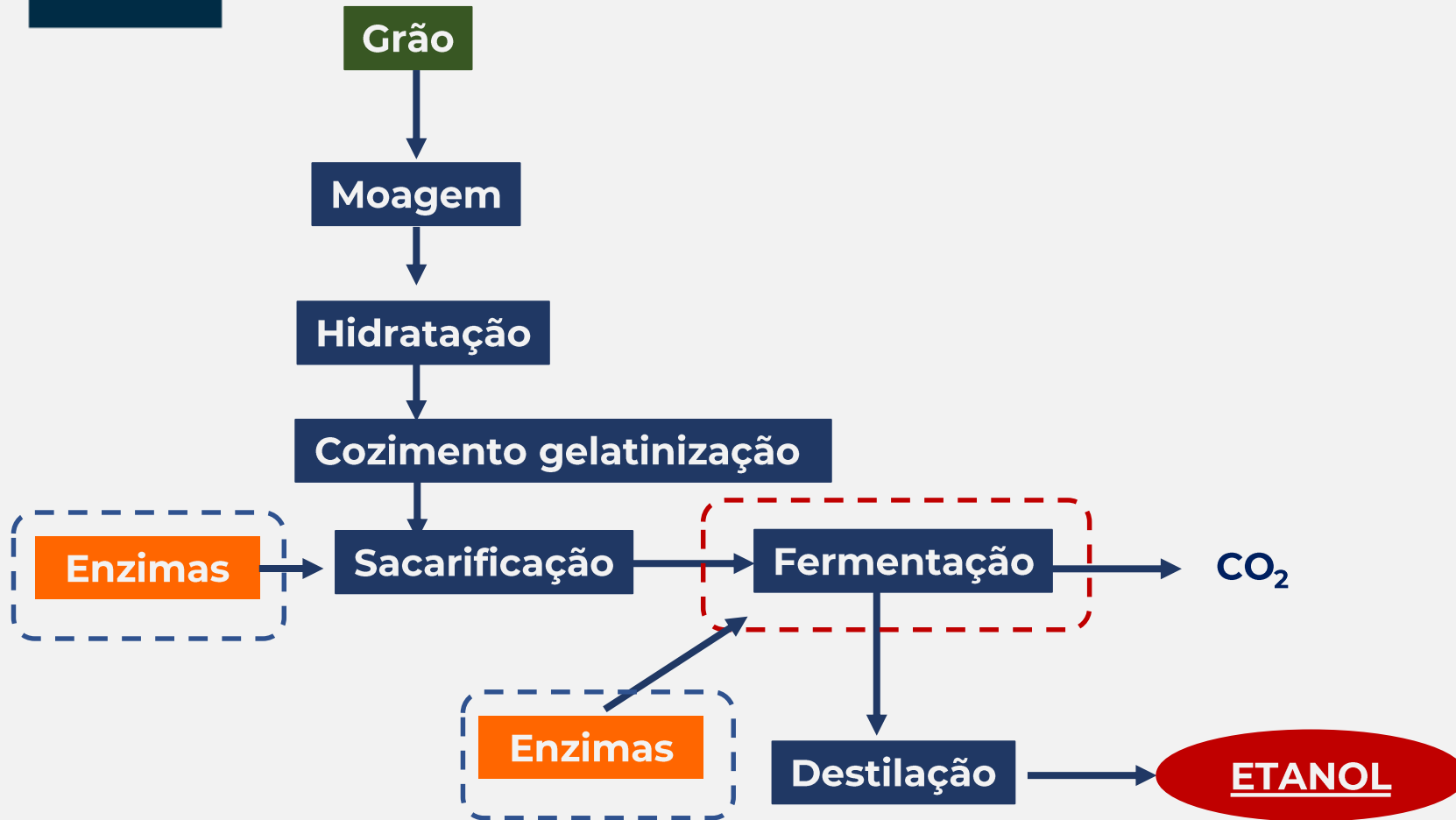
1. Trituração e extracção de sumo
2. Fermentação do sumo (açúcares) com leveduras

**Açúcar + levedura → etanol + CO<sub>2</sub>**

3. Destilação



## Produção de etanol



# PRODUÇÃO DE BIOETANOL

Substrato: Amiláceas

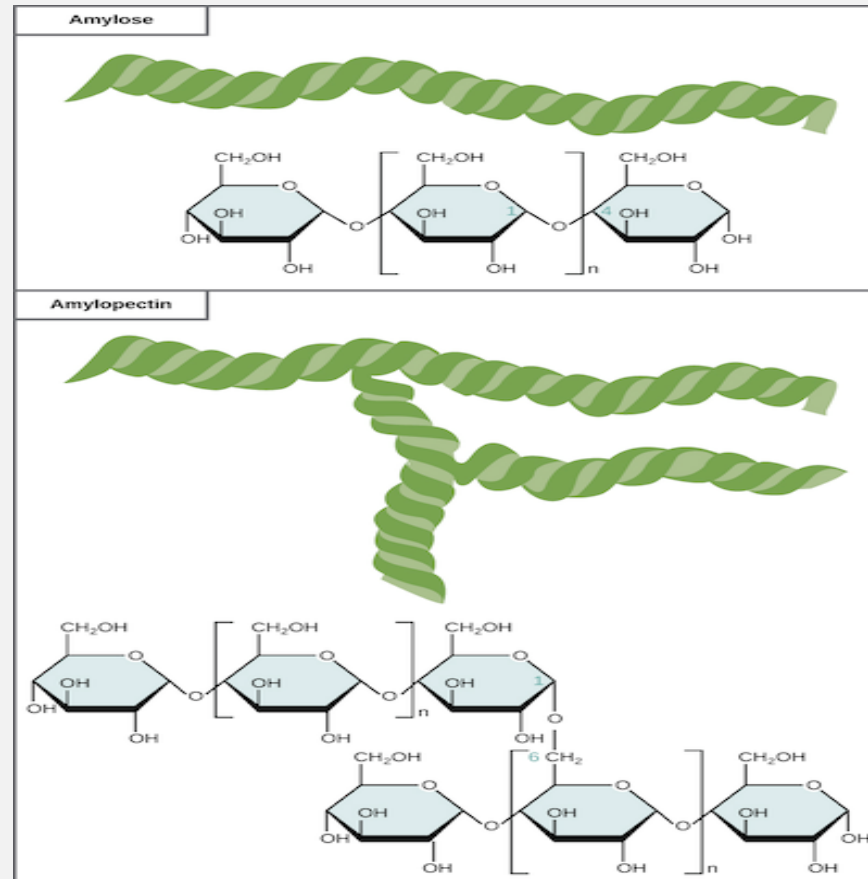
Raízes, tubérculos, sementes, frutos

Milho, arroz, batata, trigo, mandioca, aveia, cevada, ervilha

Grão de Amido  
polímero

Amilose

Amilopectina



## PRODUÇÃO DE BIOETANOL

**Amilose:** linear  $\alpha$  (1-4 ),

**Amilopectina:** ramificada  $\alpha$  (1-4 ) e  $\alpha$  (1-6 )

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**.

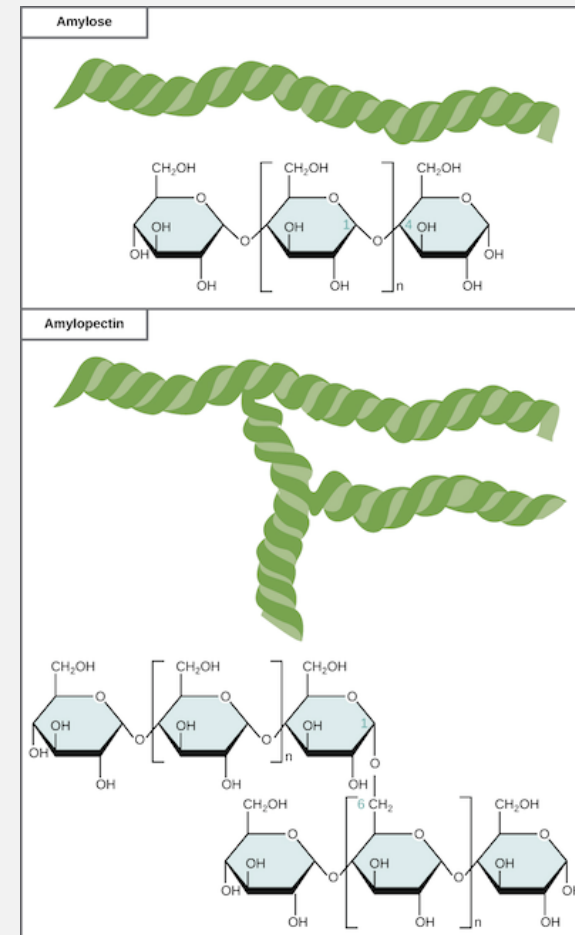
(**Dextrinas** - Produtos resultantes da degradação parcial do amido).

Aquecimento + água = gelatinização do amido



- inchamento do grão
- desenvolvimento de viscosidade
- solubilização do amido
- dextrinas (polissacárido de baixo peso molecular)

*Necessário hidrolisar*



# HIDRÓLISE DO AMIDO

ISA

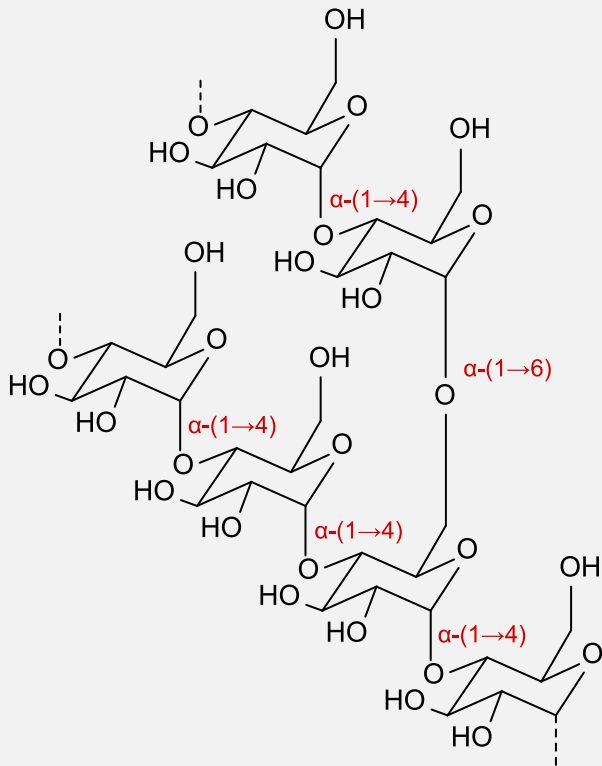
**Sacarificação:** transformação do amido em açúcares fermentescíveis

As **dextrinas** transformam-se em **maltose** (glucose + glucose) e finalmente em **glucose**

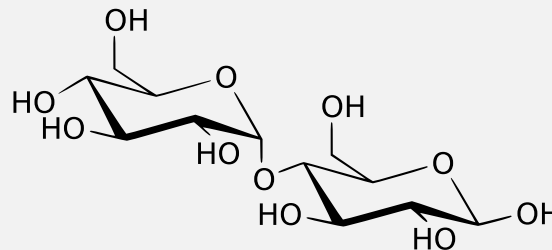
Tipos hidrólise: química (pouco utilizada)  
biológica - adição de fungos (mais comum)

Fungos amilolíticos mais usados:

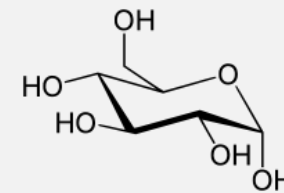
*Amylomyces rouxii*,  
*Aspergillus oryzae*,  
*Rhizopus japonicus*  
*Mucor delemar*



**Dextrinas**



**Maltose**



**Glucose**

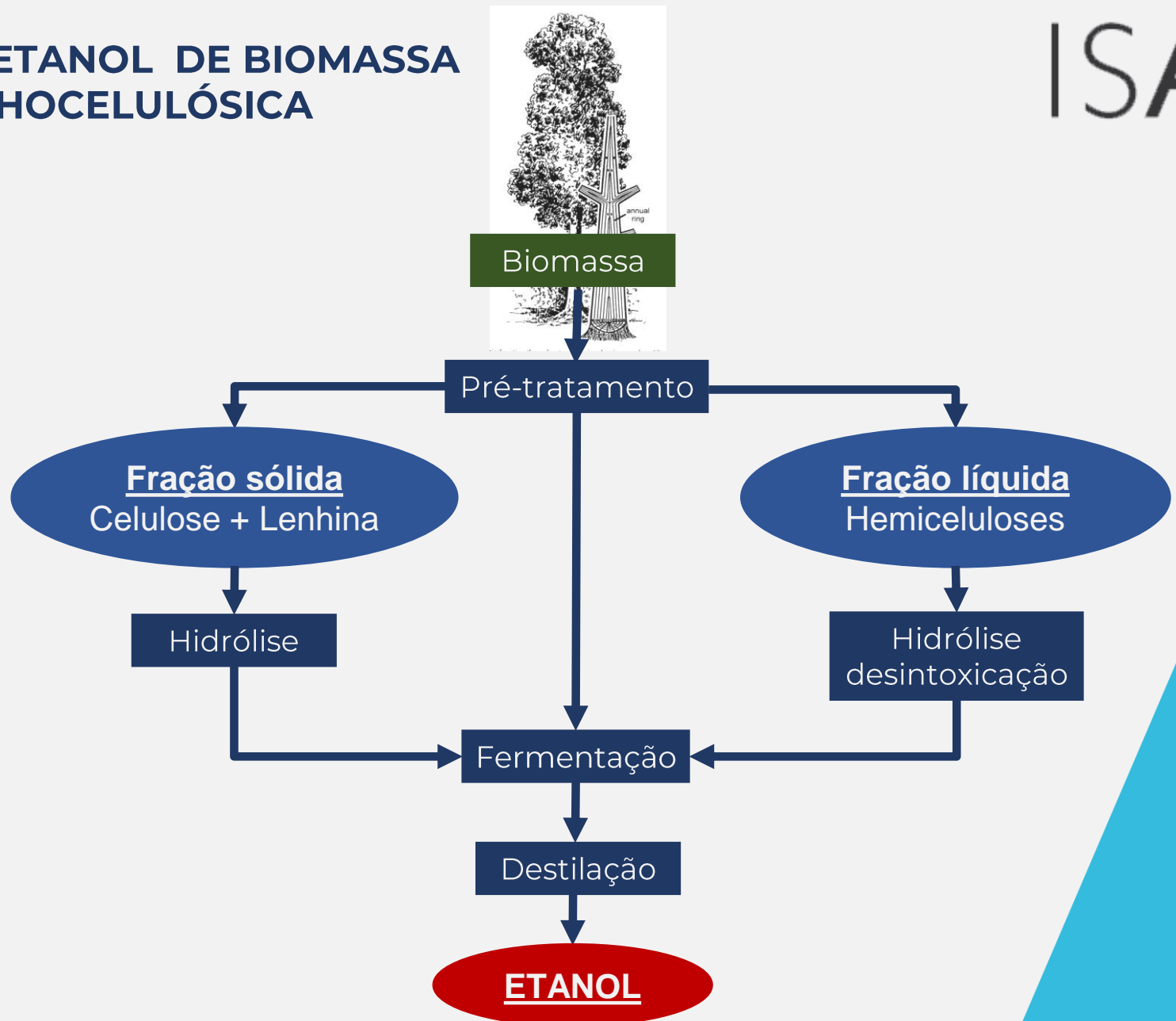
## Biomassa lenhocelulósica



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

# BIOETANOL DE BIOMASSA LENHOCELULÓSICA

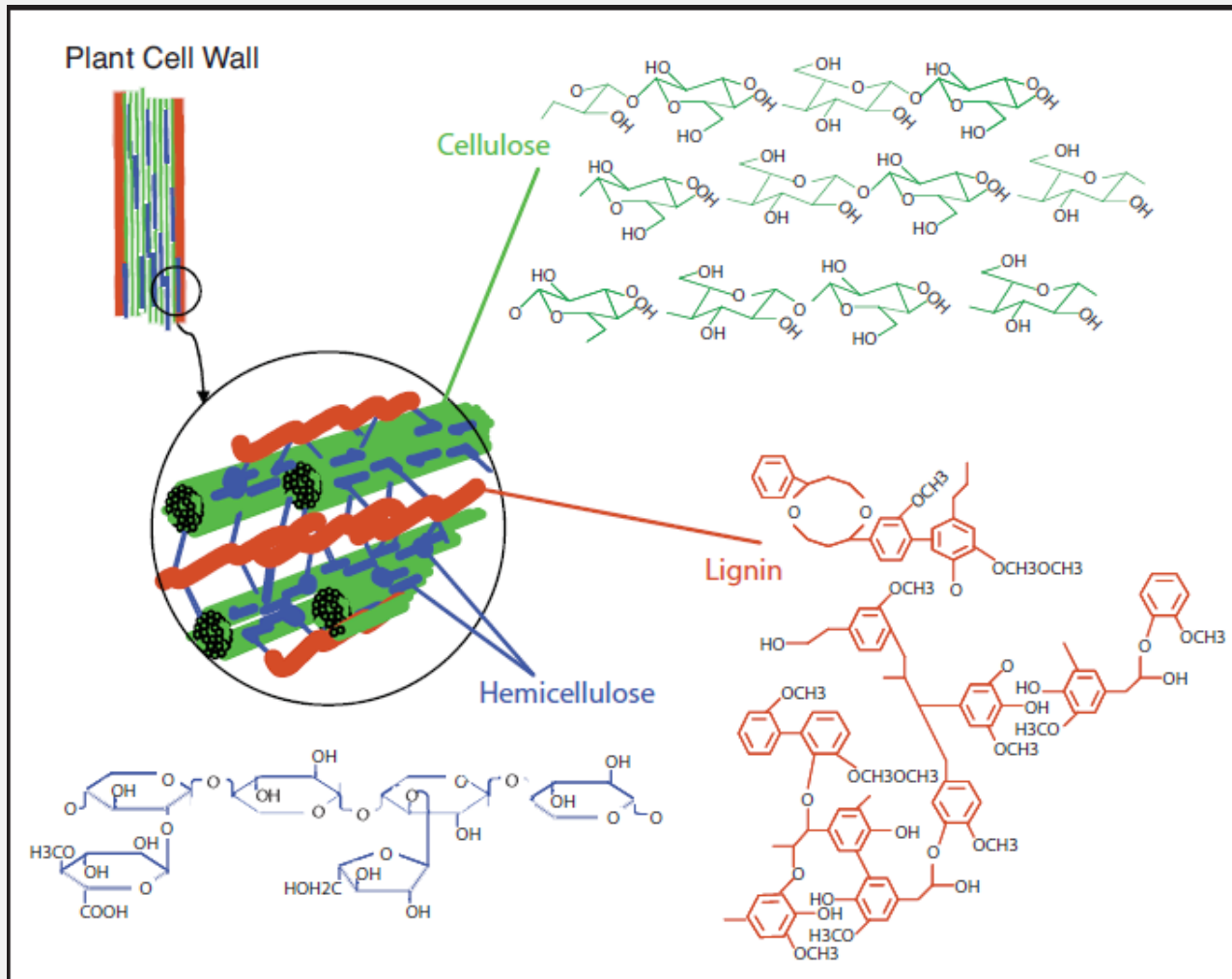
ISA





# MATERIAIS LENHOCELULÓSICOS

ISA



## Composição básica

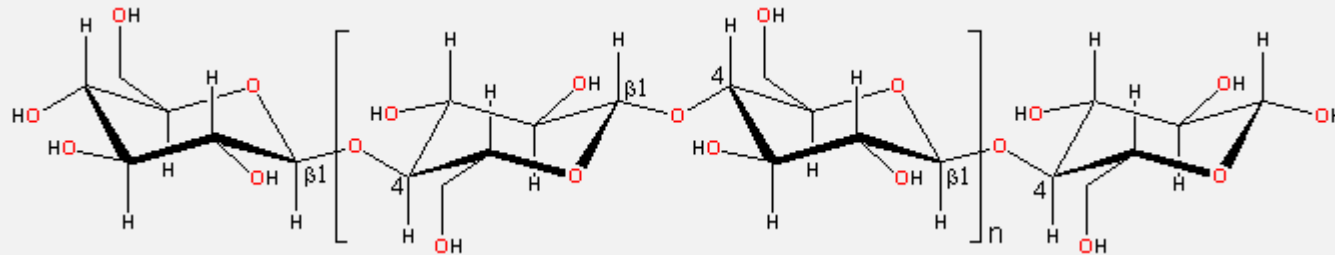
**Celulose (40-60%)**

**Hemiceluloses (20-40%)**

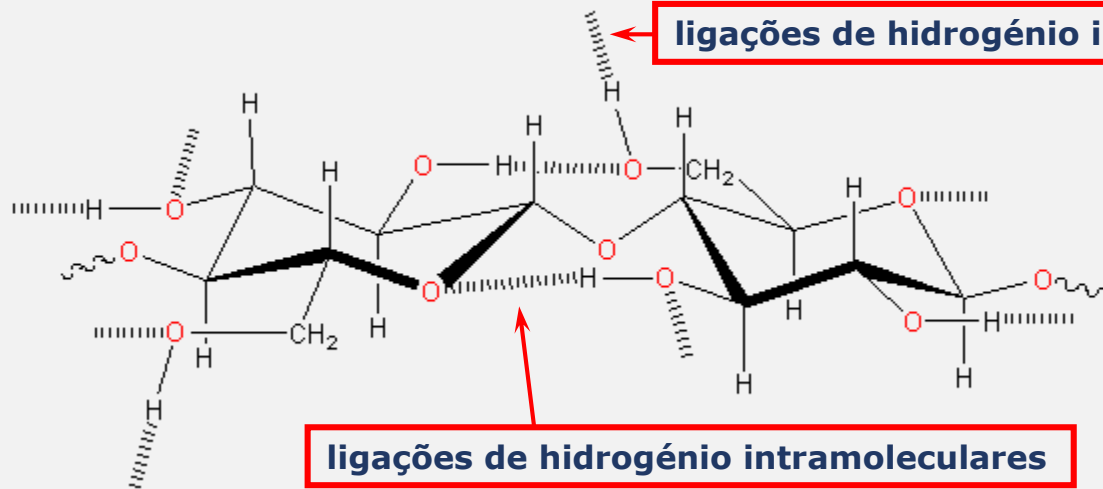
**Lenhina (10-25%)**

# CELULOSE

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

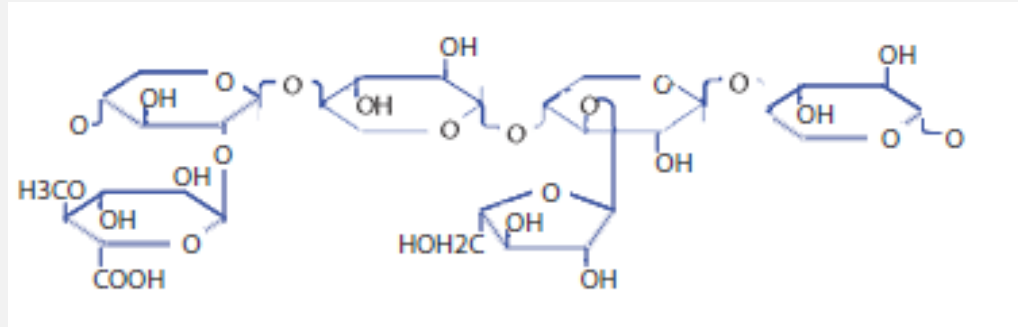


**Celbiose**



## HEMICELULOSES

Matriz suporte para as microfibrilas de celulose - polímero de natureza heteropolissacarídica, compostos por açúcares de 5 e 6 átomos de carbono.



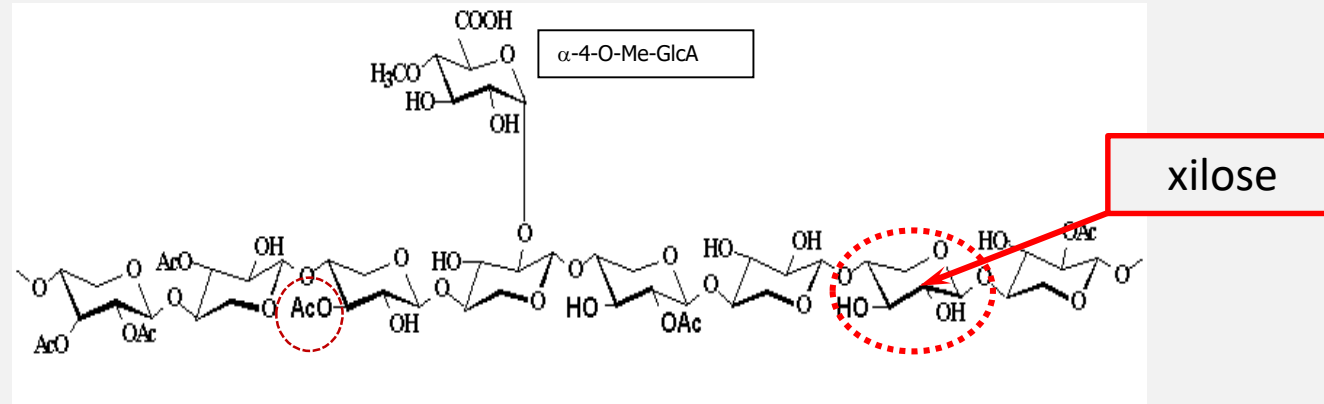
Xilose, glucose, manose, arabinose e galactose, ácidos orgânicos (urónicos e acético);

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

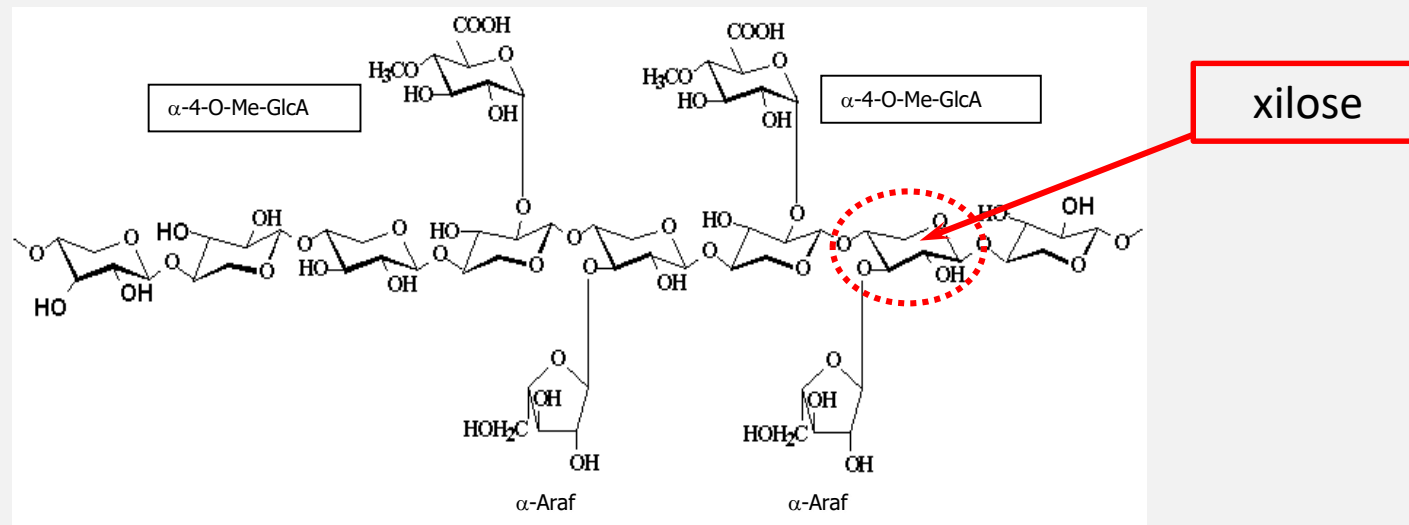
São decompostas por um amplo espectro de microrganismos, em particular fungos filamentosos.

# Exemplos de Estruturas de Xilanas

(A) folhosa



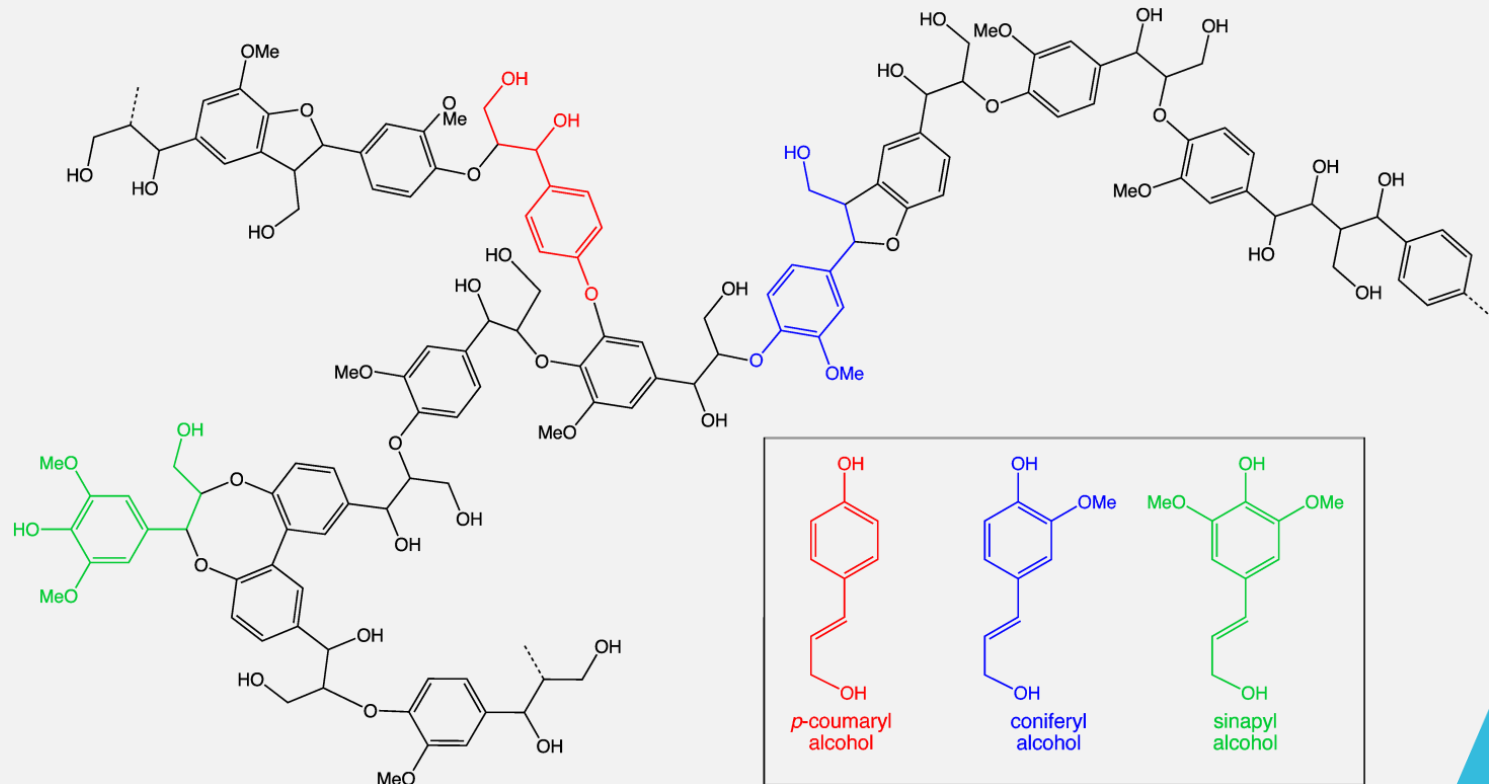
(B) conifera



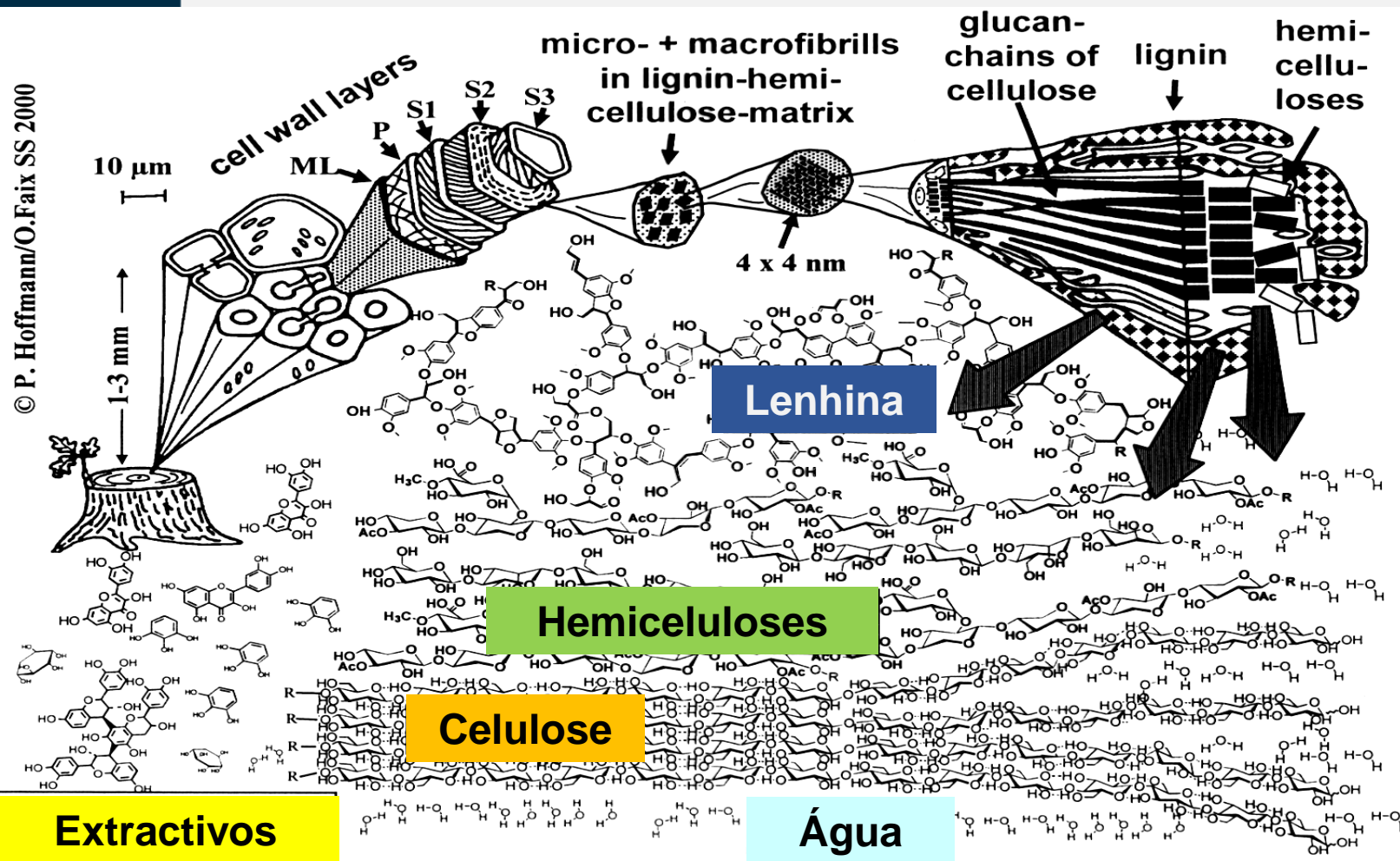
Ac: grupo acetil;  $\alpha$ -Araf:  $\alpha$ -arabinofuranose;  $\alpha$ -4-o-Me-GlcA: ácido  $\alpha$ -4-o-metilglucurônico

## LENHINA

Polímero de unidades fenilpropanoicas. Estrutura irregular e amorfa



© P. Hoffmann/O.Faix SS 2000



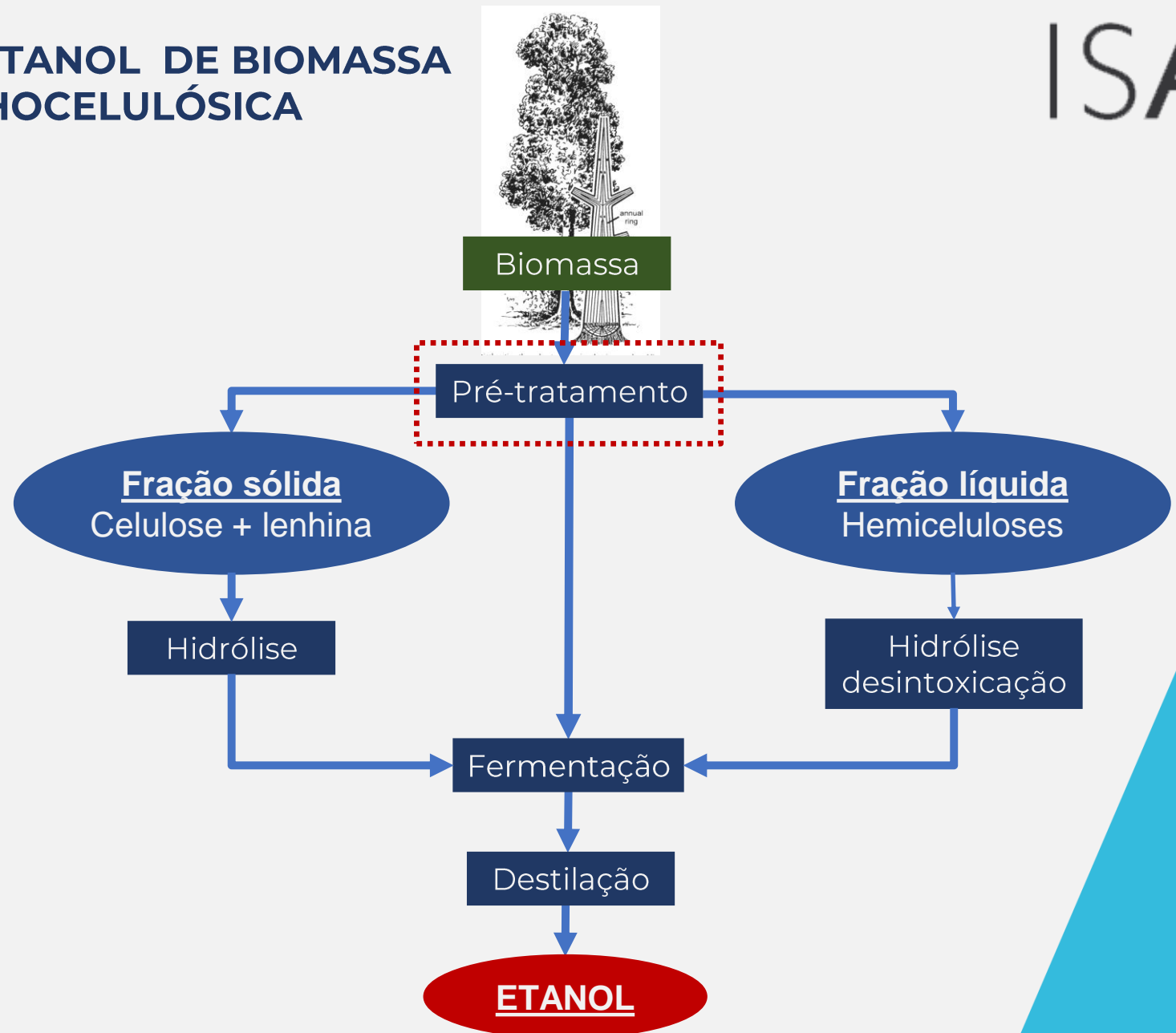
# CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA

ISA

Tipo de biomassa	Celulose	Hemiceluloses			Lenhina
	Glucose	Xilose	Arabinose	Manose	
<b>Madeira de folhosas</b>					
Bétula	38,2	18,5	-	1,2	22,8
Salgueiro	43,0	24,9	1,2	3,2	24,2
<b>Madeira de coníferas</b>					
Espruce	43,4	4,9	1,1	12,0	28,1
Pinho	46,4	8,8	2,4	11,7	29,4
<b>Gramíneas</b>					
Palha de trigo	38,2	21,2	2,5	0,3	23,4
Palha de arroz	34,2	24,5	-	-	11,9
Palha de milho	35,6	18,9	2,9	0,3	12,3

# BIOETANOL DE BIOMASSA LENHOCELULÓSICA

ISA





## PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

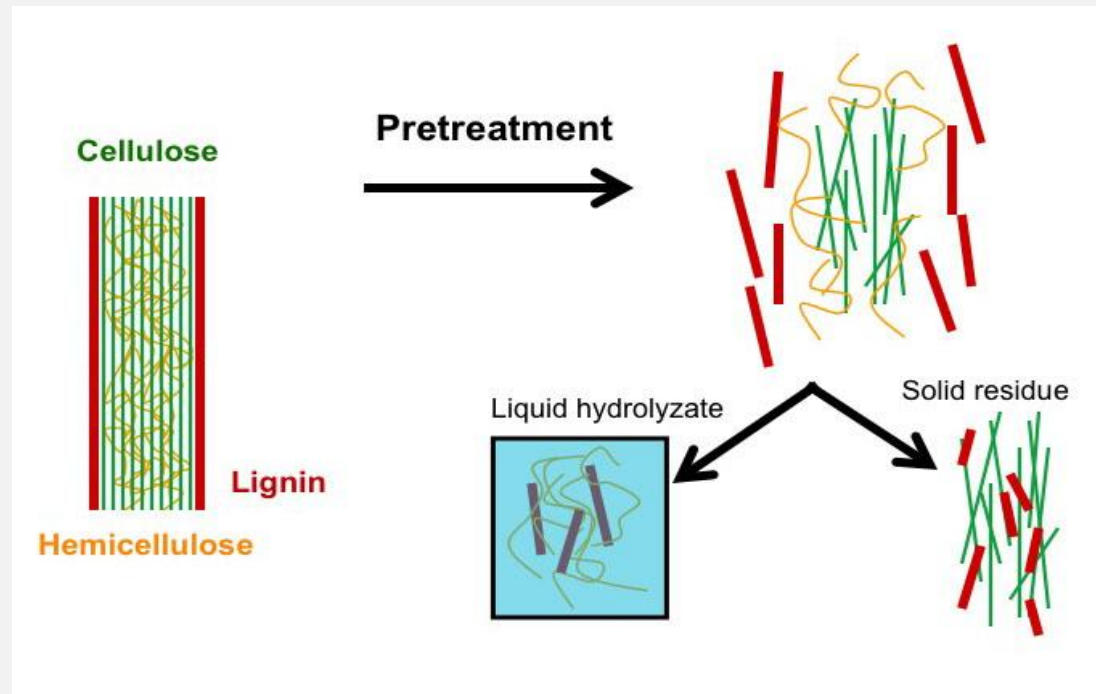
Tratamento físico da matéria-prima (limpeza e trituração) com o objetivo de aumentar a área específica e torná-la mais acessível aos tratamentos químicos ou biológicos posteriores.



## 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



## Físicos

- Fragmentação mecânica
- Extrusão

## Químicos

- Ácido
- Alcalino
- Solventes orgânicos

## Biológicos

- Microrganismos

## Físico-químicos

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

# PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA

(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 (formação de 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.

Efeitos: Auto-hidrólise da biomassa (formação de ácido acético)

# PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA

(Despolimerização e dissolução das hemiceluloses)

## 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%)

- **Hidrólise com solventes orgânicos**

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

# PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA

(Despolimerização e dissolução das hemiceluloses)

## Processos físico-químicos ou combinados

- **Explosão de vapor catalisada:**

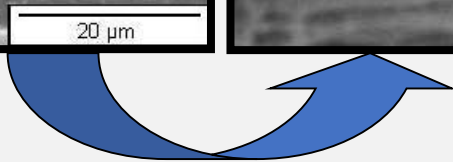
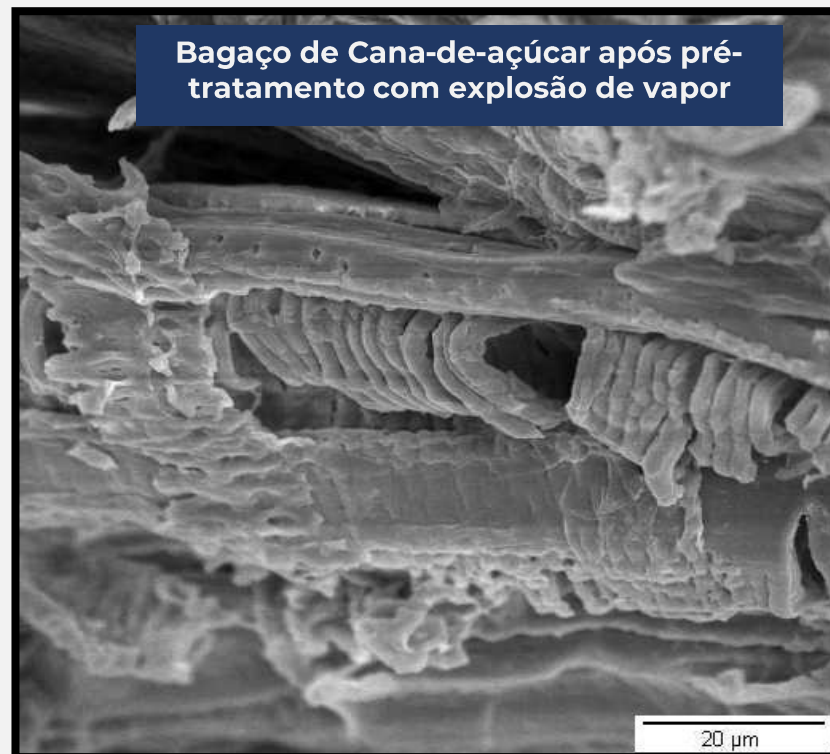
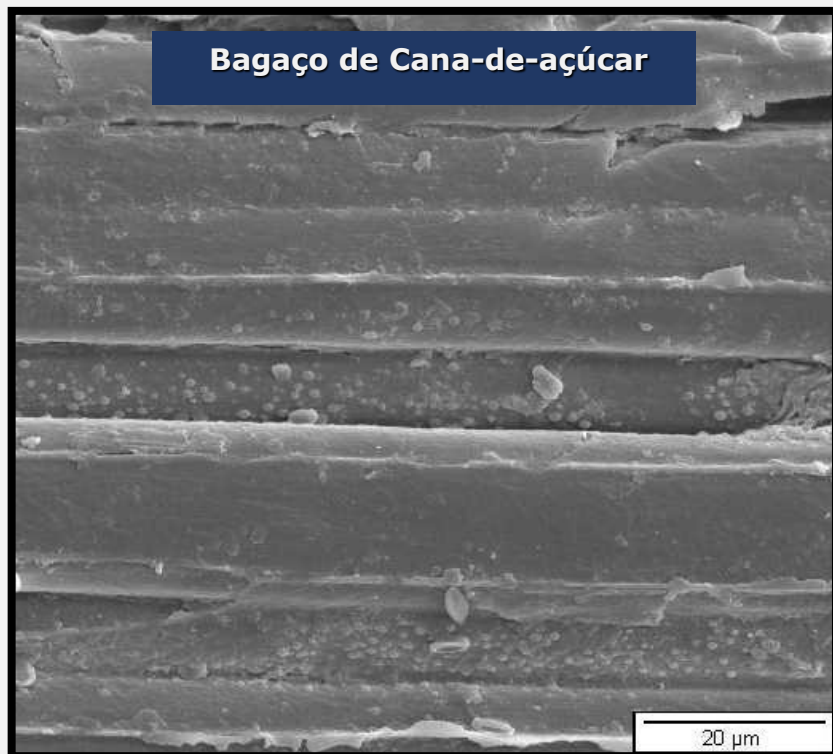
Adição de  $H_2SO_4$ ,  $SO_4$  ou  $CO_2$  na explosão de vapor (1-4 min; rendimento em xilose 88%)

- **AFEX (Ammonia Fiber Explosion):**

(rendimento em xilose 50-90%)

- **Explosão  $CO_2$ :**

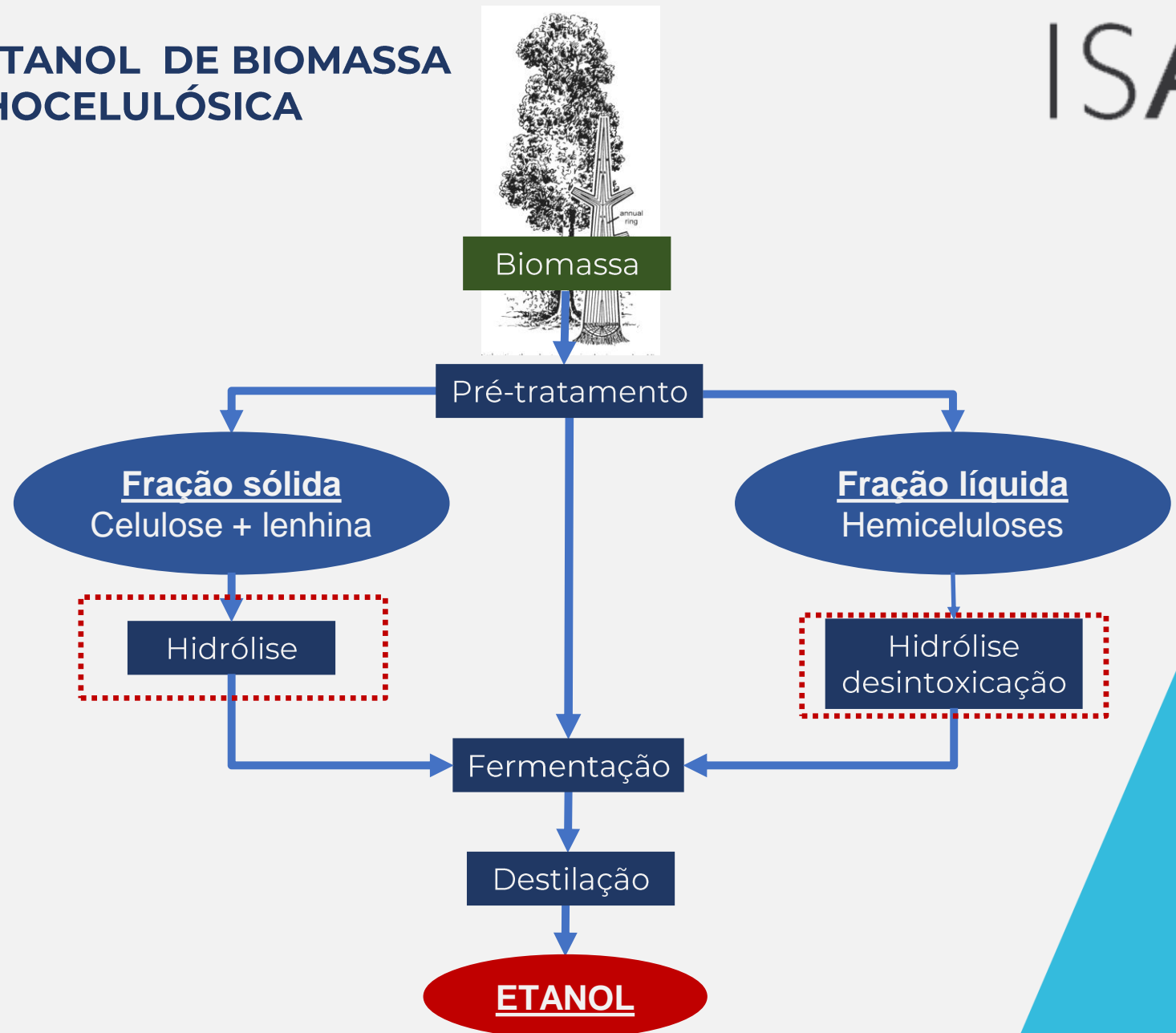
(rendimento em xilose 75%)



**PRÉ-TRATAMENTO**

# BIOETANOL DE BIOMASSA LENHOCELULÓSICA

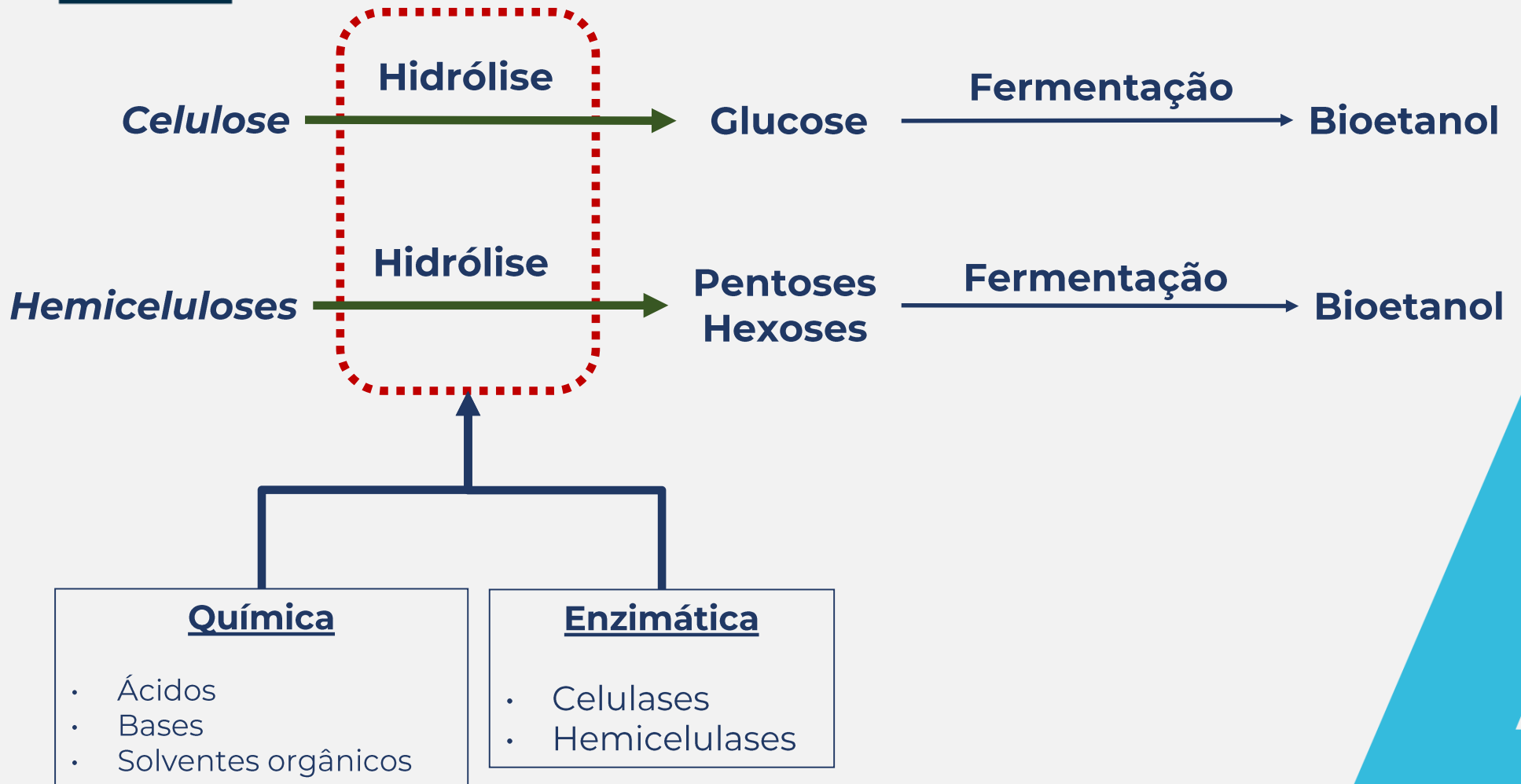
ISA





# SACARIFICAÇÃO OU HIDRÓLISE DA BIOMASSA

ISA



# HIDRÓLISE DA CELULOSE

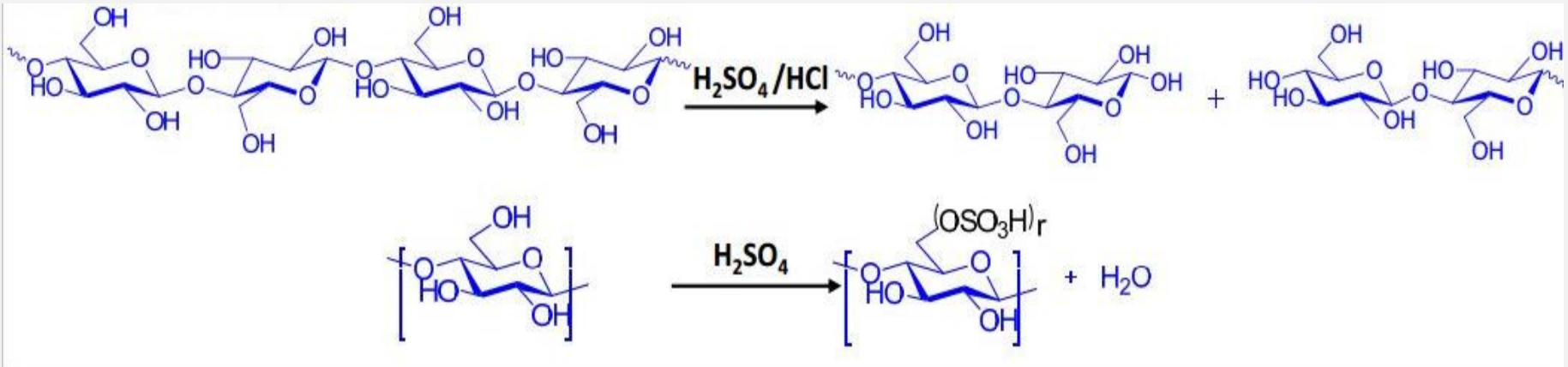
ISA

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 DA CELULOSE



## 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%

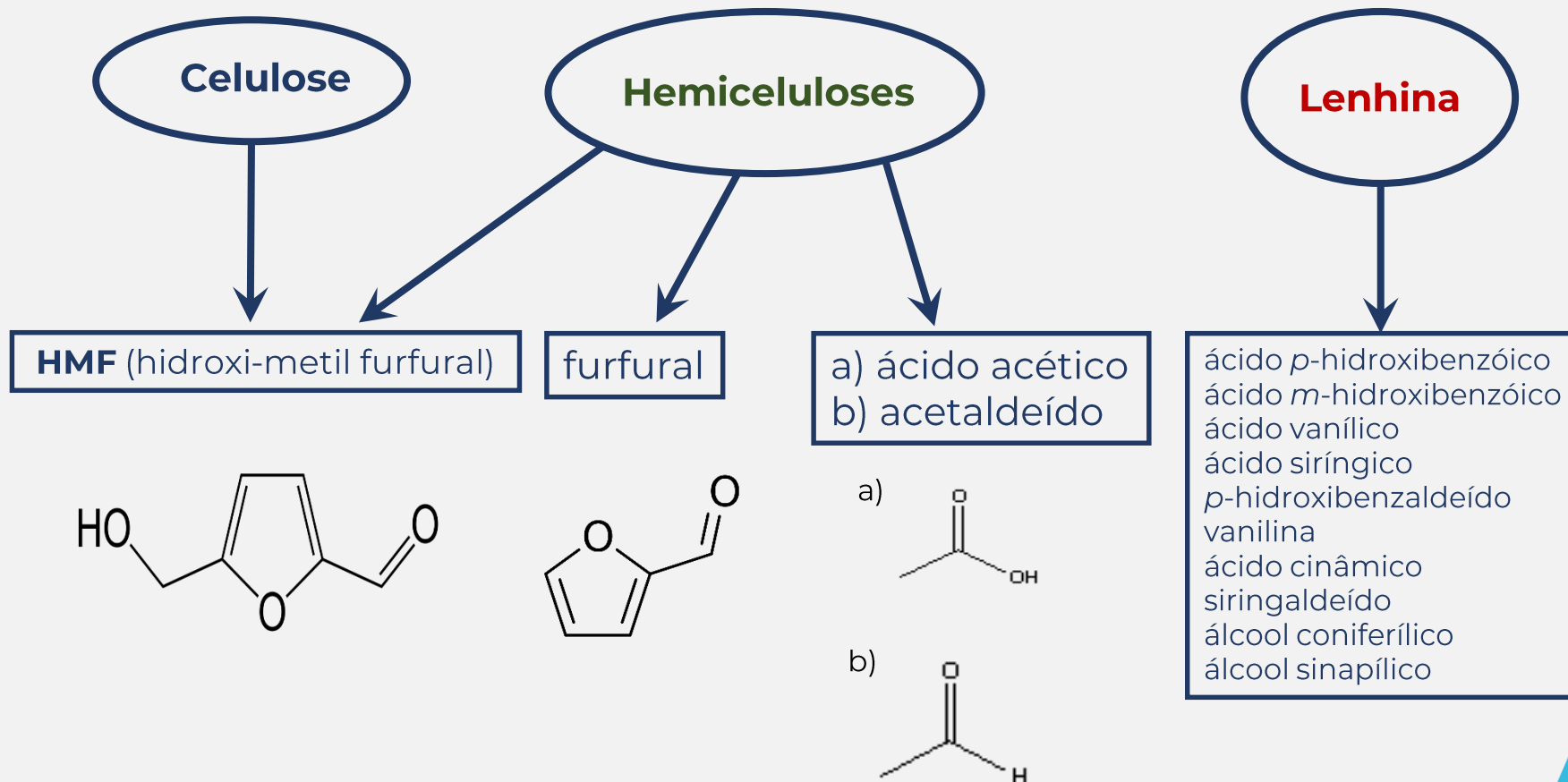
- *Ácido concentrado:*

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

# HIDRÓLISE DAS HEMICELULOSES

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



Parajó et al. (1998)

# HIDRÓLISE DAS ENZIMÁTICA

(PRÉ-TRATAMENTO)

ISA

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* ( $\text{CaCO}_3$ ).
- **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.

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*
- *Aspergillus niger*

## Bactérias

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

# HIDRÓLISE DAS ENZIMÁTICA

(DA CELULOSE)

ISA

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

- **endoglucanases**

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

- **celobiohidrolases (exoglucanases)**

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

- **$\beta$ -glucosidases**

(que hidrolisam a celobiose e outros polímeros)

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

# HIDRÓLISE DAS ENZIMÁTICA

(DA CELULOSE)

ISA

## Factores limitantes à hidrólise enzimática da celulose

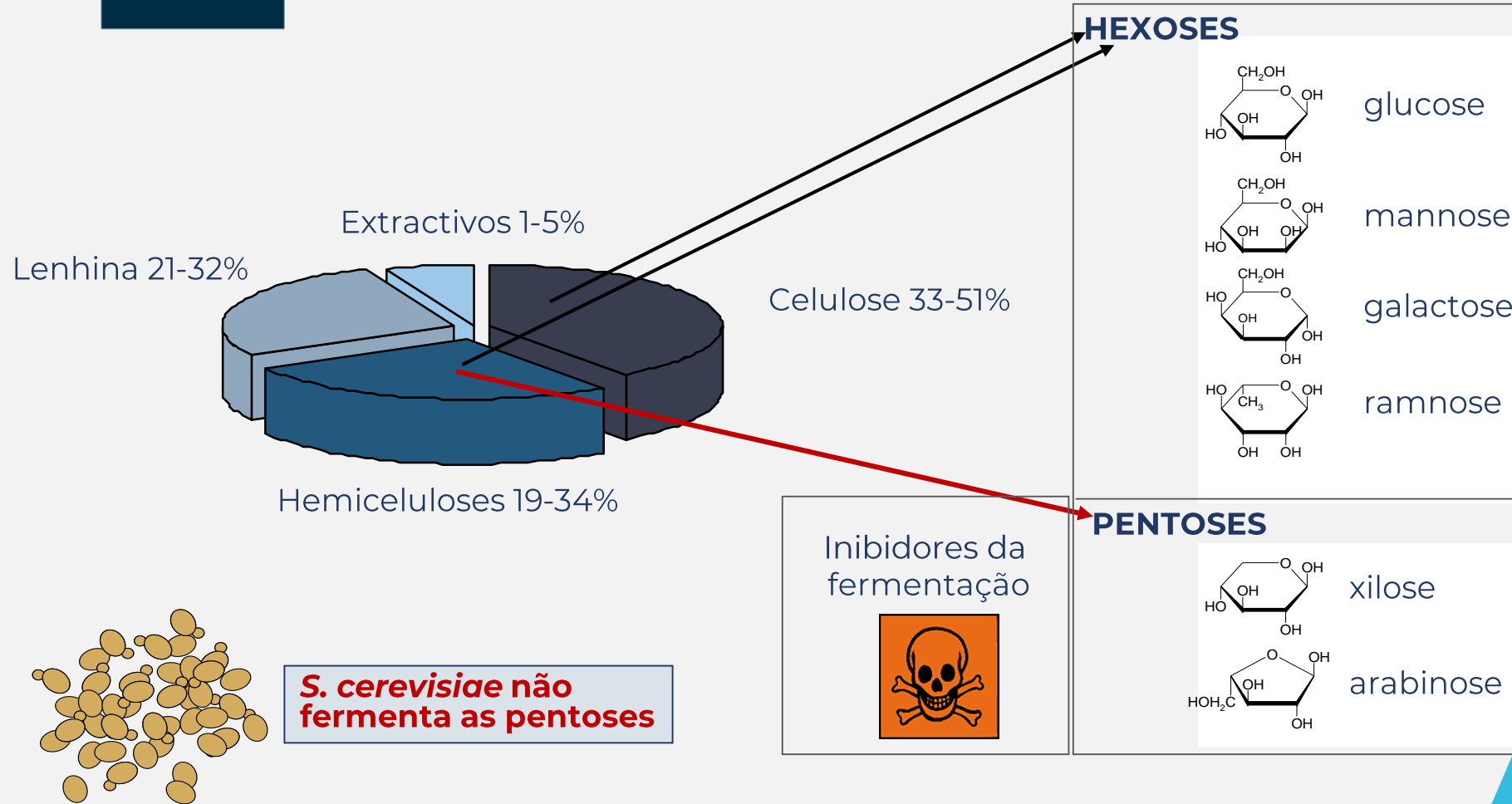
- factores associados ao substrato
- aumento da resistência da celulose à acção enzimática
- presença de hemiceluloses e lenhina

## 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)

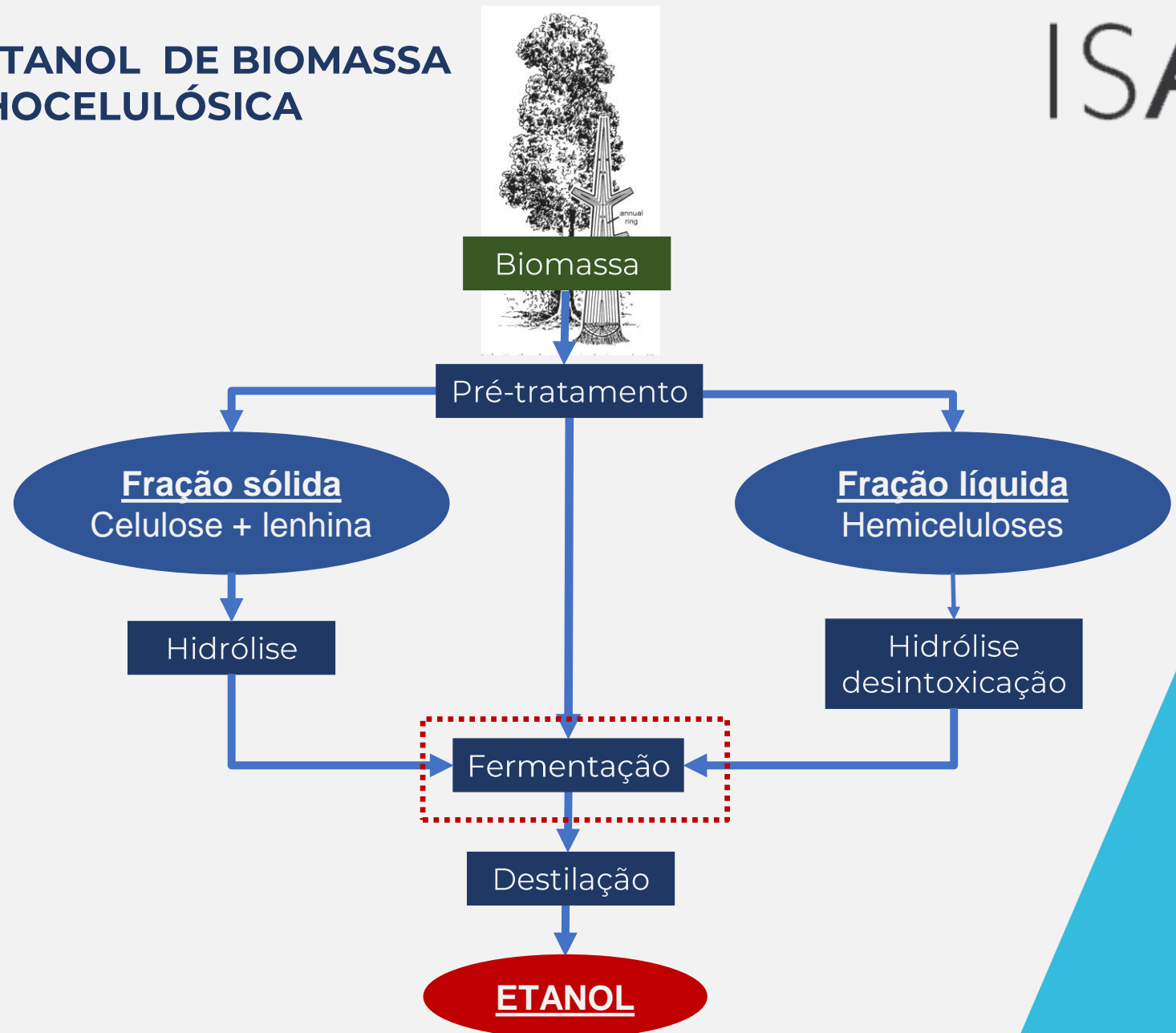


## COMPOSIÇÃO DOS HIDROLISADOS (FRAÇÃO LÍQUIDA)



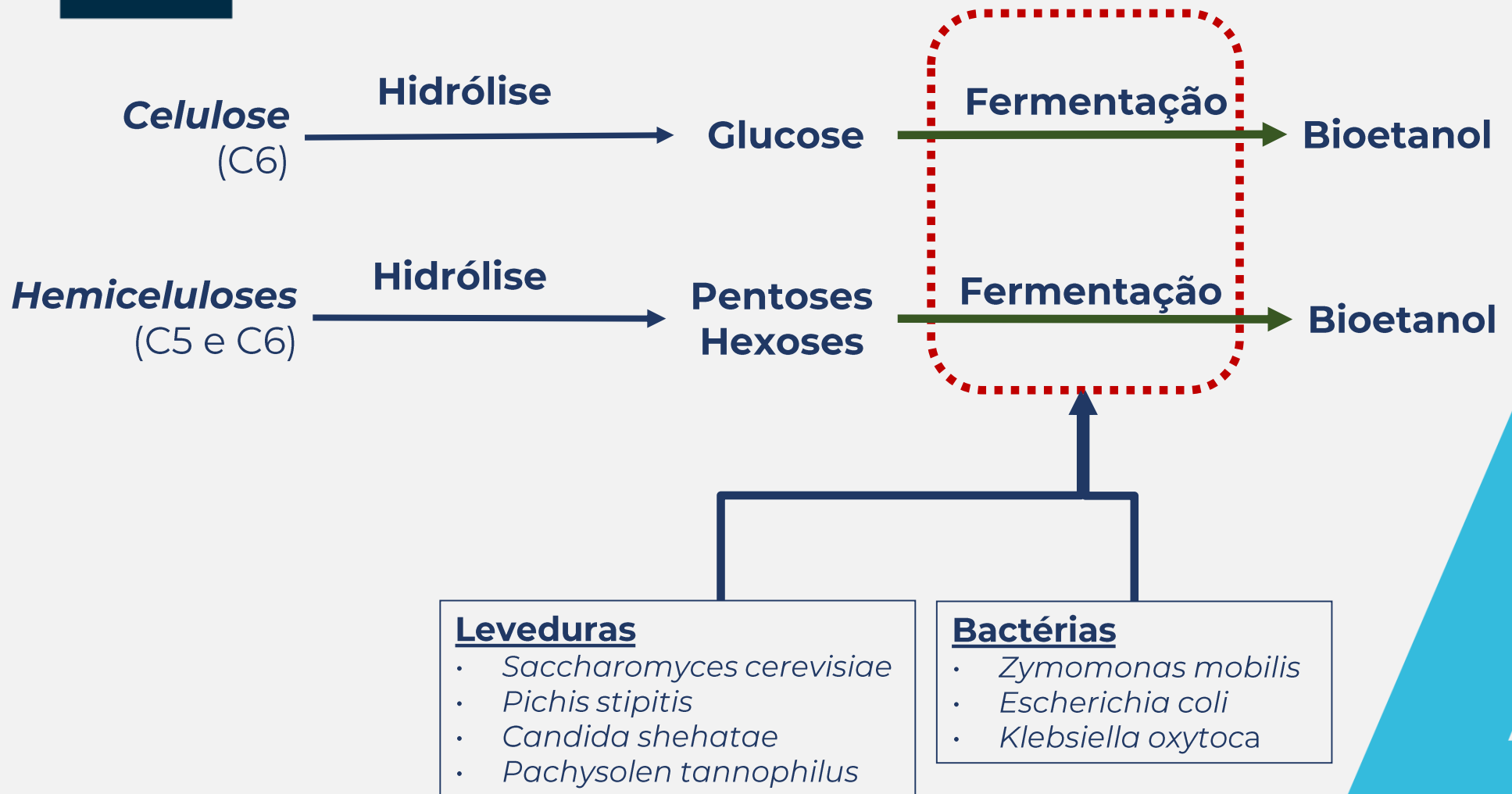
# BIOETANOL DE BIOMASSA LENHOCELULÓSICA

ISA



# SACARIFICAÇÃO OU HIDRÓLISE DA BIOMASSA

ISA



## FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA

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:



1 kg                      0,51 kg      0,49 kg

- Fermentação de **pentoses** em etanol:



1 kg      0,51 kg      0,49 kg

## FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA

É um processo anaeróbio para produção de energia, que ocorre com degradação dos hidratos de carbono e formação de etanol e  $\text{CO}_2$  como compostos principais e, como subprodutos glicerol, ácidos pirúvico e succínico e alcoóis superiores.

### Microrganismos

#### Leveduras

- *Saccharomyces cerevisiae*,
- *Schizosaccharomyces*,
- *Brettanomyces*
- *Candida shehatae*
- *Pichia stipitis*



#### Bactérias

- *Zymomonas mobilis*

# FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA



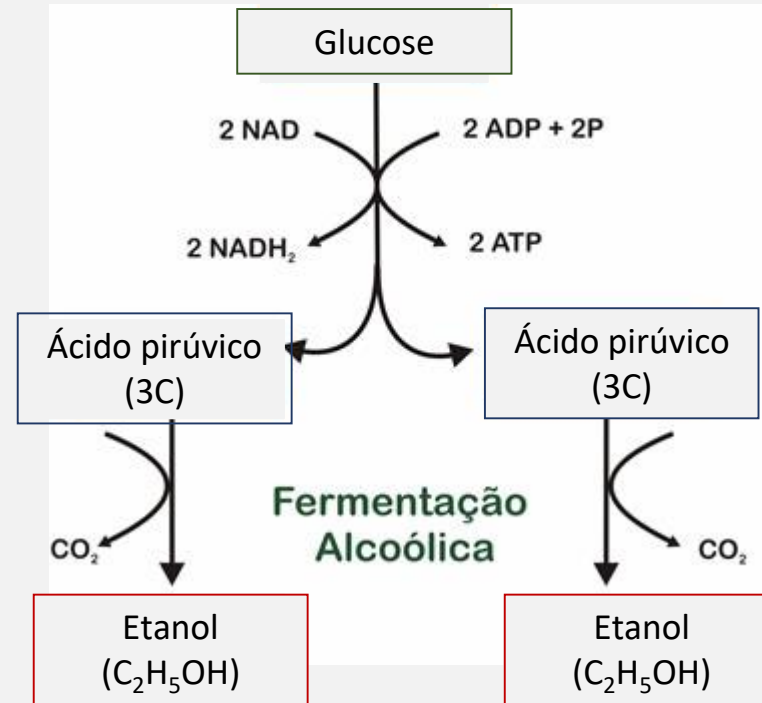
ISA

## 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

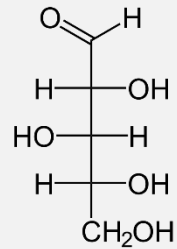
*Pachysolen tannophilus,*

*Pichis stipitis,*

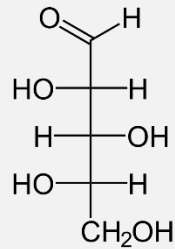
*Candida shehatae*

*Saccharomyces cerevisiae* (com modificações genéticas)

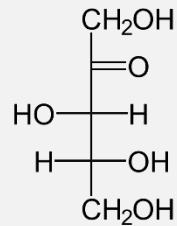
Metabolizam a **xilose** para converter em **xilulose**



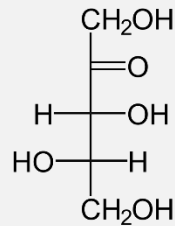
D-Xylose



L-Xylose



D-Xylulose



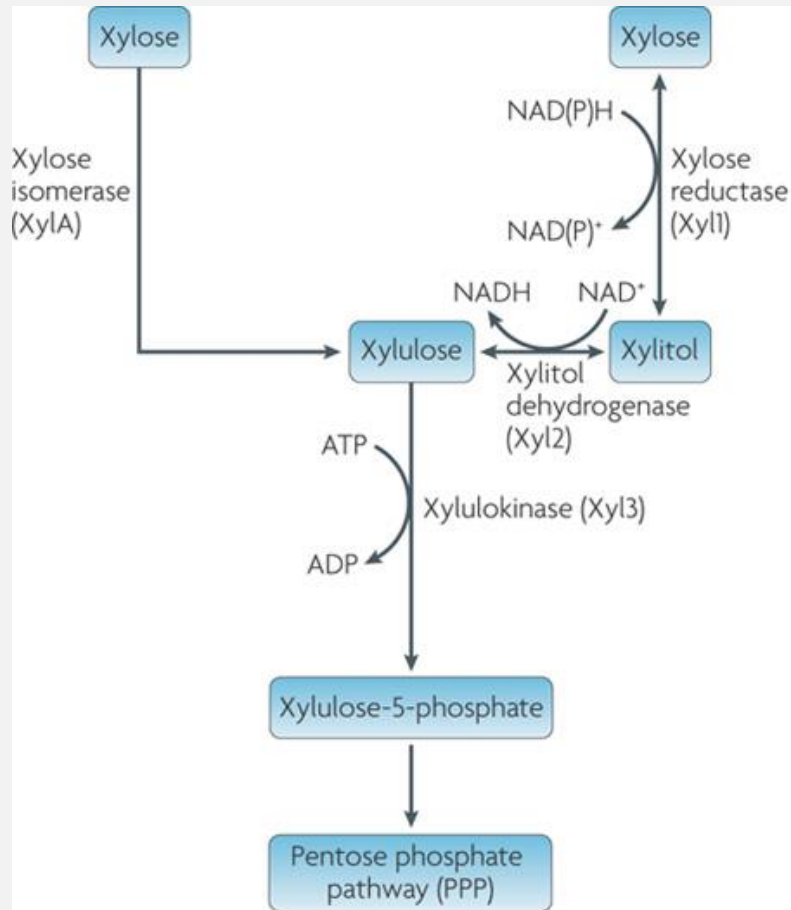
L-Xylulose

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**

## LEVEDURAS QUE FERMENTAM A XILOSE



Nature Reviews | Microbiology

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

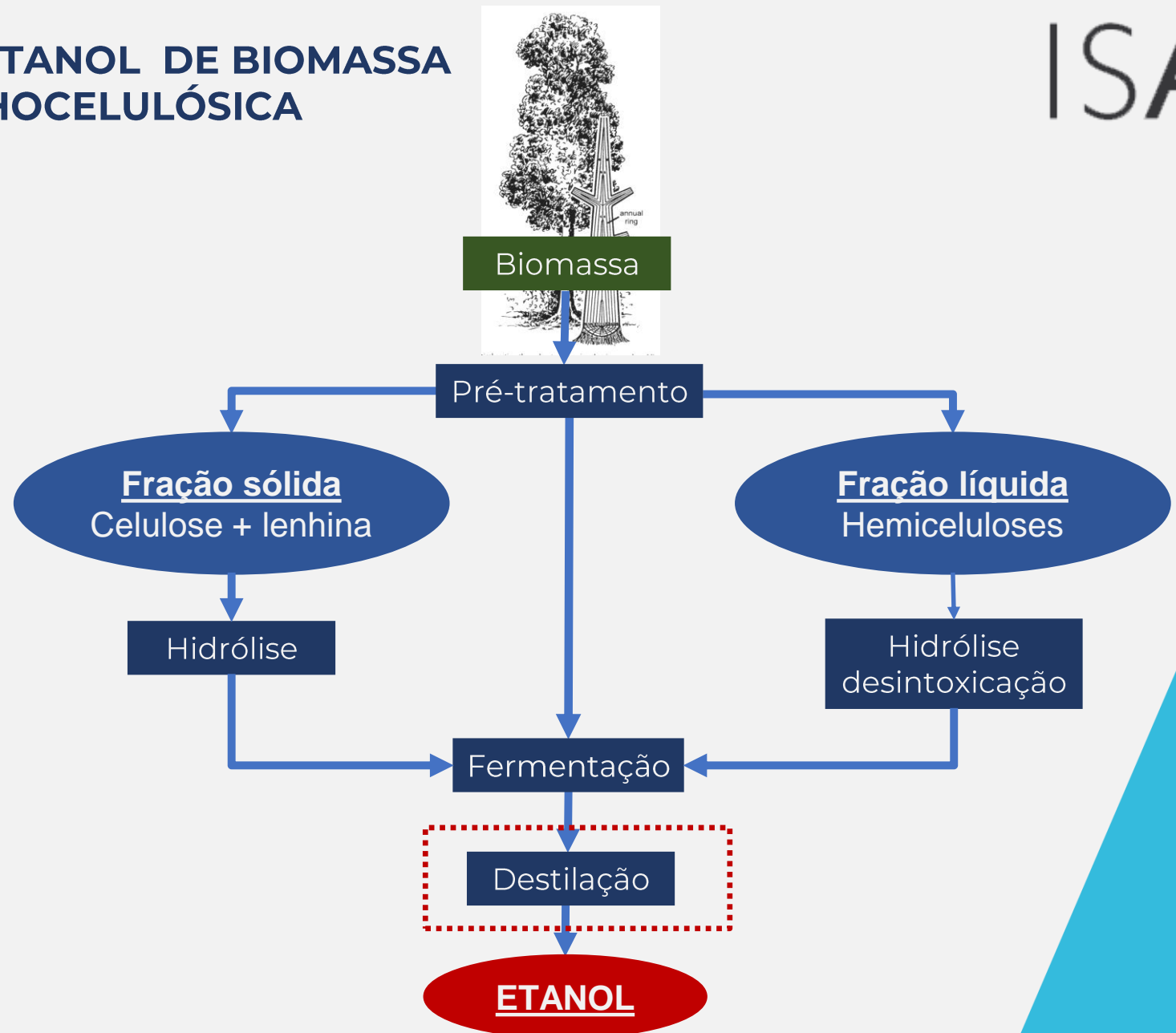
A **xilulose** é posteriormente fosforilada pela enzima *xiluloquinase* a xilulose-5-fosfato com gasto de ATP.

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.



# BIOETANOL DE BIOMASSA LENHOCELULÓSICA

ISA



# DESTILAÇÃO

# ISA



Coluna de 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

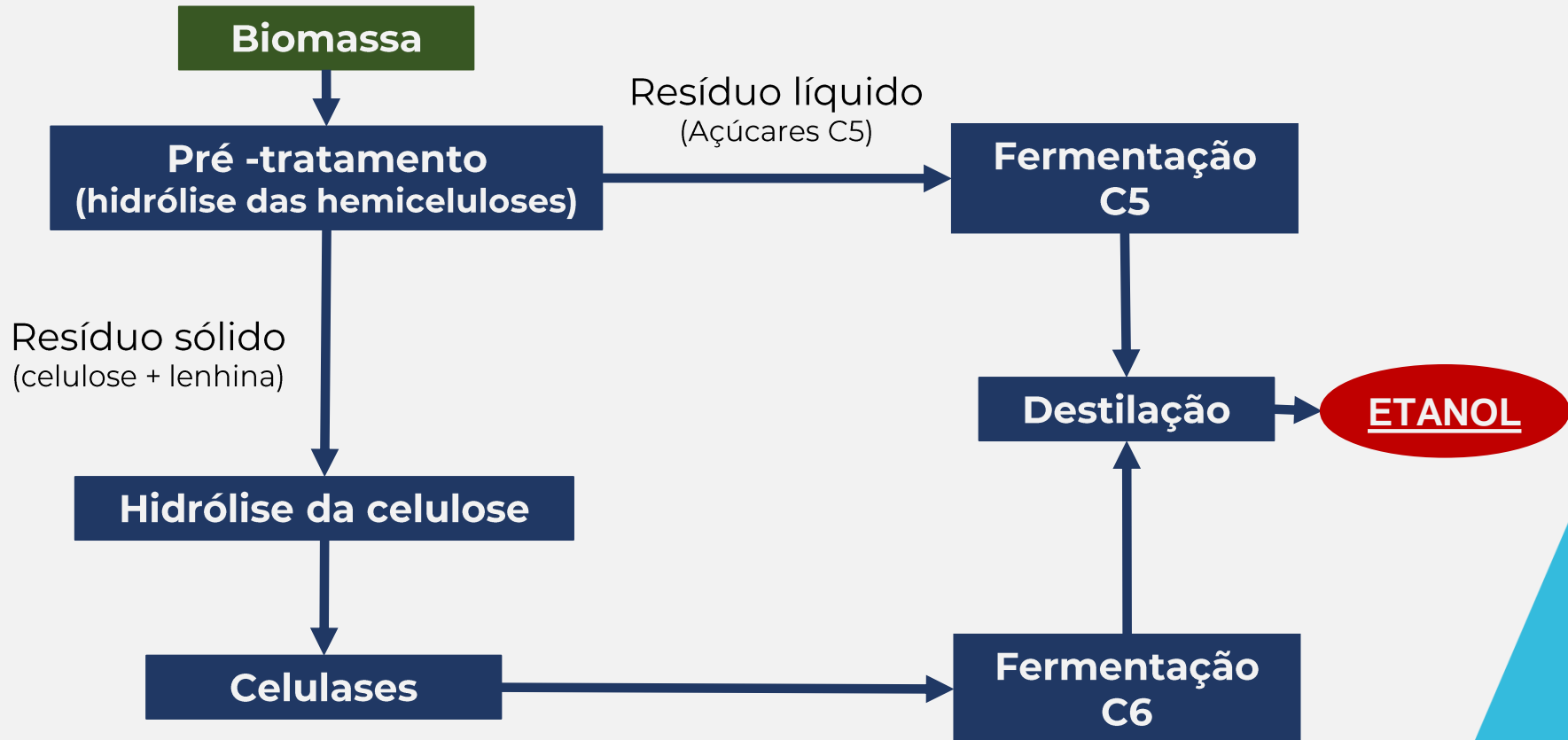
etanol anidro

ISA

# ESTRATÉGIAS DE PRODUÇÃO DE BIOETANOL

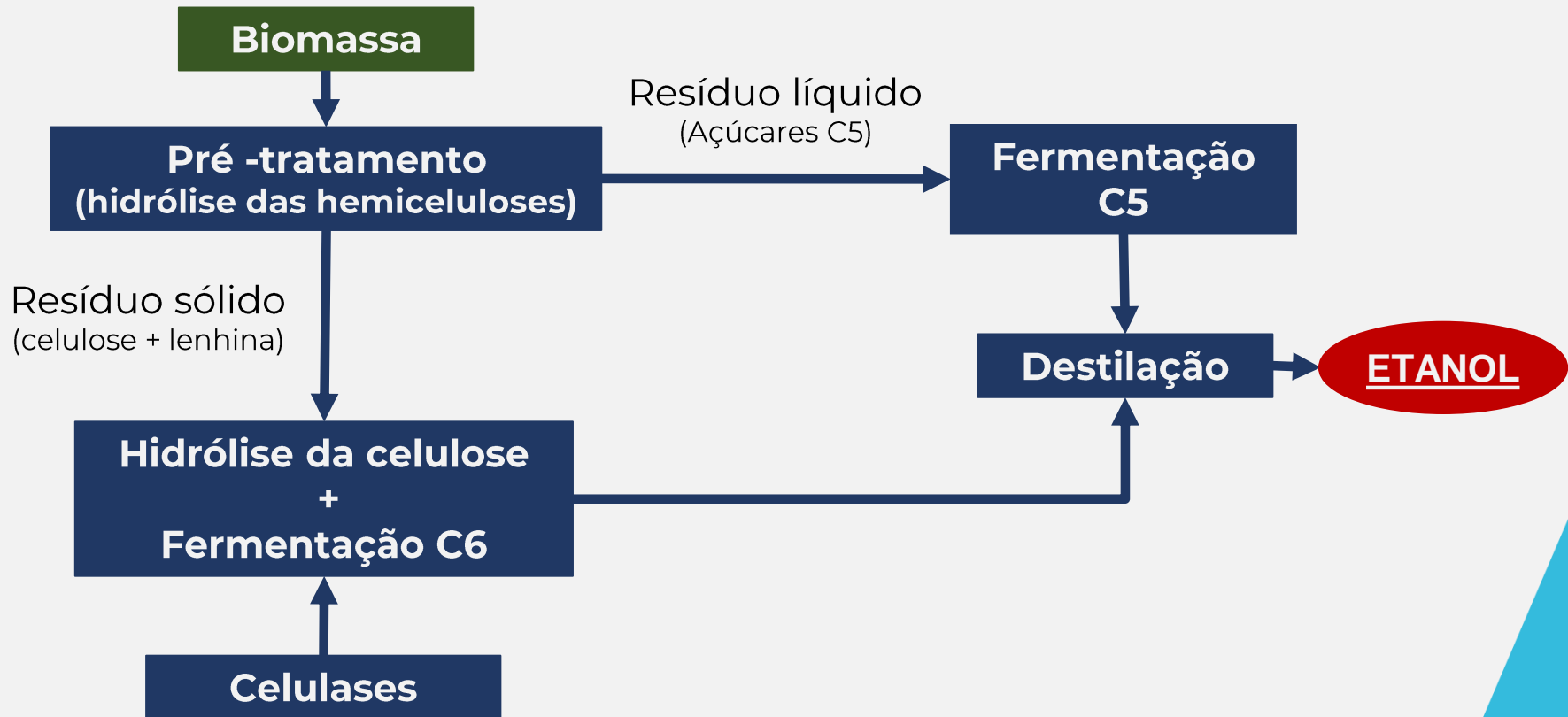
# SHF: HIDRÓLISE E FERMENTAÇÃO SEPARADAS (COM FERMENTAÇÃO DOS AÇÚCARES C6 E C5 SEPARADOS)

ISA



# SSF: SACARIFICAÇÃO E FERMENTAÇÃO SIMULTÂNEAS (COM FERMENTAÇÃO DOS AÇÚCARES C6 E C5 SEPARADOS)

ISA



## Vantagens:

- Único reactor, maiores rendimentos
- Minimiza a inibição da enzima pela remoção de açúcares do processo
- Reduz a complexidade do processo
- Minimiza contaminantes

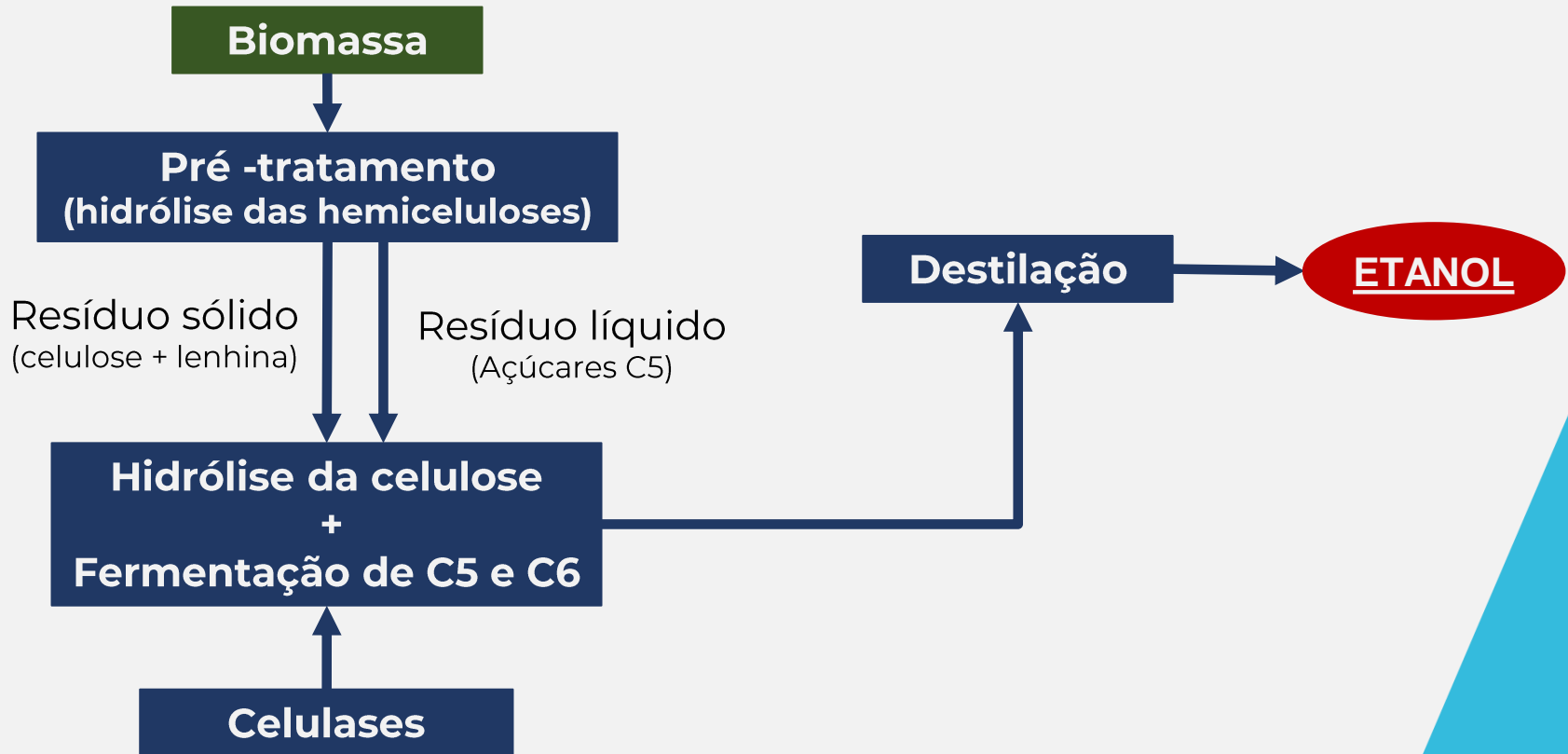
## Desvantagens:

- 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)

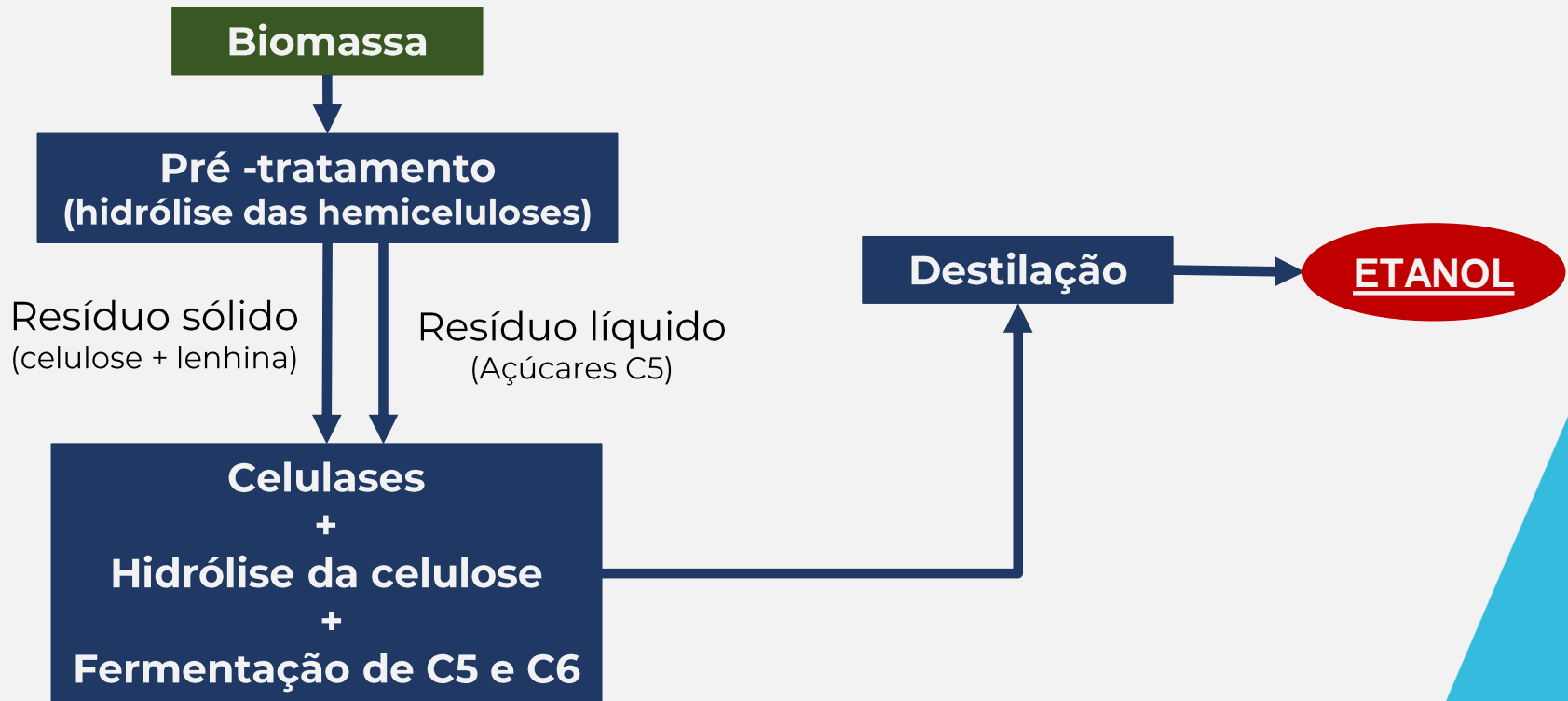
ISA



# CBP: PROCESSO BIO-CONSOLIDADO

(COM PRODUÇÃO DE ENZIMAS, SACARIFICAÇÃO E FERMENTAÇÃO SIMULTANEA DOS AÇÚCARES C6 E C5)

ISA





OBRIGADO

INSTITUTO SUPERIOR  
DE  
AGRONOMIA