

# Bioetanol

**A UE definiu, em 2009, no âmbito da Directiva das Energias Renováveis (Renewable Energy Directive, RED) e da Directiva sobre a Qualidade dos Combustíveis (Fuel Quality Directive, c FQD) a sua política sobre os biocombustíveis.**

**A Diretiva RED estabelece uma meta de **incorporação de 10% de energias renováveis no sector dos transportes até 2020**, enquanto a Directiva FQD obriga os fornecedores de combustíveis a reduzir as emissões de gases com efeito de estufa (GEE) desses produtos em 6% até 2020.**

# 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% de participação nesse mercado. Em quarto lugar é a União Europeia, com 2,5%.

## 2012 World Fuel Ethanol Production

Continente	Millions of gallons	Milhões de litros
América do Norte	13.768	52.318
América do Sul	5.800	22.040
Brasil	5.577	21.192
Europa	1.139	4.328
Asia	952	3.617
China	555	2.109
Canadá	449	1.706
Austrália	71	269
Africa	42	159

Source: Renewables Fuels Association, F.O. Lichts

- **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

**Etanol + isobuteno**      **ETBE**

(ETBE éter etil ter butílico)      →

<b>Fuel Ethanol Production – Main Producers (million liters)</b>								
<b>Calendar Year</b>	<b>2006<sup>r</sup></b>	<b>2007<sup>r</sup></b>	<b>2008<sup>r</sup></b>	<b>2009<sup>r</sup></b>	<b>2010<sup>r</sup></b>	<b>2011<sup>e</sup></b>	<b>2012<sup>f</sup></b>	<b>2013<sup>f</sup></b>
Benelux	19	37	76	143	380	696	1,013	1,013
France	294	539	746	906	942	949	949	949
Germany	430	397	580	752	765	730	759	823
United Kingdom	0	44	70	70	278	190	253	316
Spain	405	359	346	465	471	465	465	465
Poland	162	120	114	165	194	171	203	228
Other	323	310	655	970	1,147	1,419	1,295	1,396
<b>Total</b>	<b>1,633</b>	<b>1,806</b>	<b>2,587</b>	<b>3,471</b>	<b>4,177</b>	<b>4,620</b>	<b>5,000</b>	<b>5,380</b>

r = revised / e = estimate / f = forecast EU FAS Posts. Source: EU FAS Posts

## Feedstock Use

<b>Feedstock Used for Fuel Ethanol Production (1,000 MT)</b>								
<b>Calendar Year</b>	<b>2006<sup>r</sup></b>	<b>2007<sup>r</sup></b>	<b>2008<sup>r</sup></b>	<b>2009<sup>r</sup></b>	<b>2010<sup>r</sup></b>	<b>2011<sup>e</sup></b>	<b>2012<sup>f</sup></b>	<b>2013<sup>f</sup></b>
Wheat	1,351	1,347	1,624	2,311	3,733	4,466	5,131	5,591
Corn	397	517	1,155	2,298	2,530	2,944	3,211	3,436
Rye	1,039	659	722	955	1,122	986	957	1,051
Barley	1,234	1,004	540	641	623	749	734	790
Sugar beet	3,082	5,370	9,448	10,086	10,705	10,330	10,282	10,831

r = revised / e = estimate / f = forecast EU FAS Posts. Note: Official data for feedstock use is scarcely available. The figures above represent estimates by EU FAS posts based on known feedstock / ethanol conversion rates.

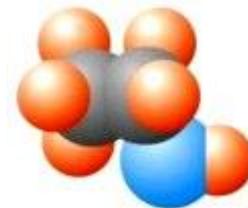
## O bioetanol pode ser utilizado como biocombustível alternativo

na forma hidratado 96% (obriga a adaptações nos motores convencionais  
misturado com a gasolina em diversas percentagens (100%)  
na forma de ETBE (integrado na gasolina como aditivo)

### 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	115	79-98	111
Oxigénio (% massa)	34,5		15,7

O **etanol** (ou álcool etílico) é um composto com a seguinte fórmula química  $C_2H_5OH$ .

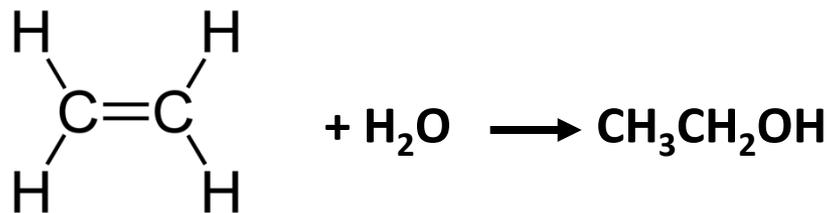


### Propriedades

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

### Via sintética

Subprodutos do petróleo (hidratação do etileno)  $CH_2=CH_2$



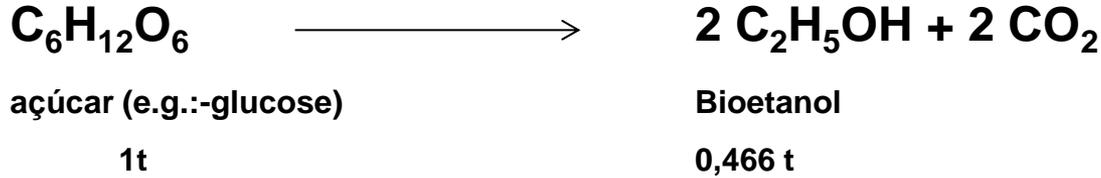
etileno

etanol

# Bioetanol

O bioetanol é produzido a partir da fracção bio-degradável de resíduos que contenham quantidades apreciáveis de açúcares ou outros materiais que possam ser convertidos em açúcares, como o amido, a inulina ou a celulose.

## fermentação



O bioetanol é obtido por fermentação alcoólica dos açúcares, efectuada, em regra, por leveduras e bactérias

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

**As plantas de crescimento rápido e de recolha anual, ricas em açúcares simples ou 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 tупinambo, planta rústica rica em inulina**



**Cevada**



**Milho**



**Centeio**



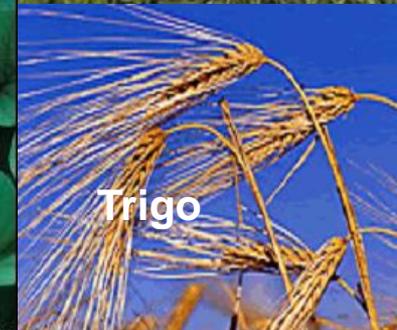
**Mandioca**



**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**

# Bioetanol

## 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 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

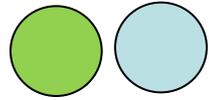
## O que determina a sua viabilidade

- **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**

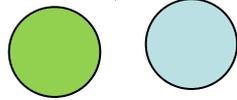
# Etanol de 1ª Geração

**Brasil  
UE**

**Cana de açúcar  
Beterraba sacarina**



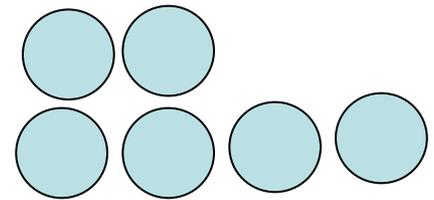
**sacarose**



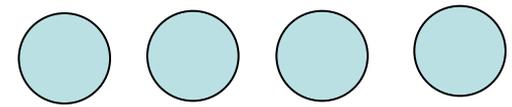
**frutose      glucose**

**EUA e  
UE**

**Milho e outros  
cereais**



**Amido (α-amilase)**



**glucose    glucose    glucose**

**Melaço**

**Açúcares**

**Fermentação  
Destilação**

**Etanol  
hidratado**

**Amido**

**Hidrólise**

**Desidratação**

**BIOETANOL**



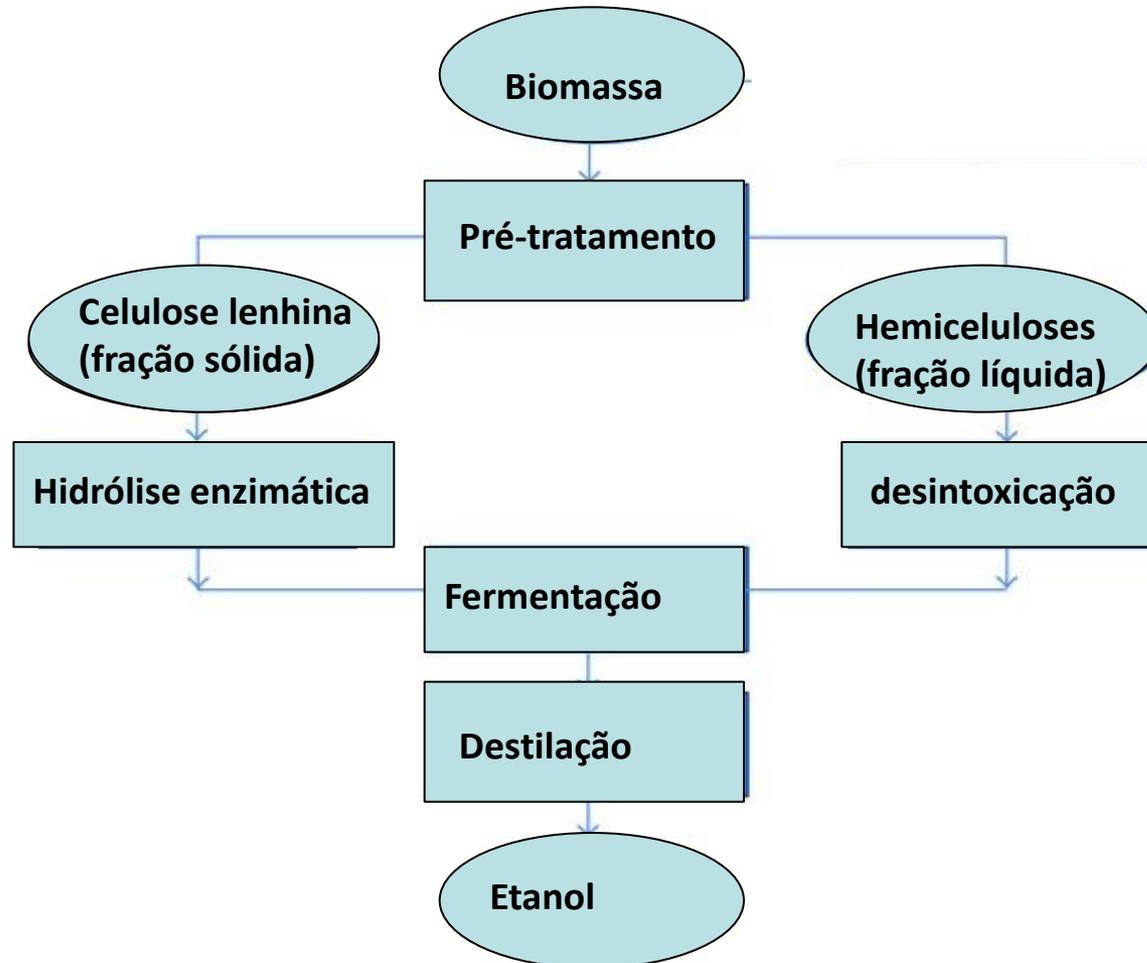
# FUTURO Etanol de 2ª Geração

## Resíduos agrícolas e florestais

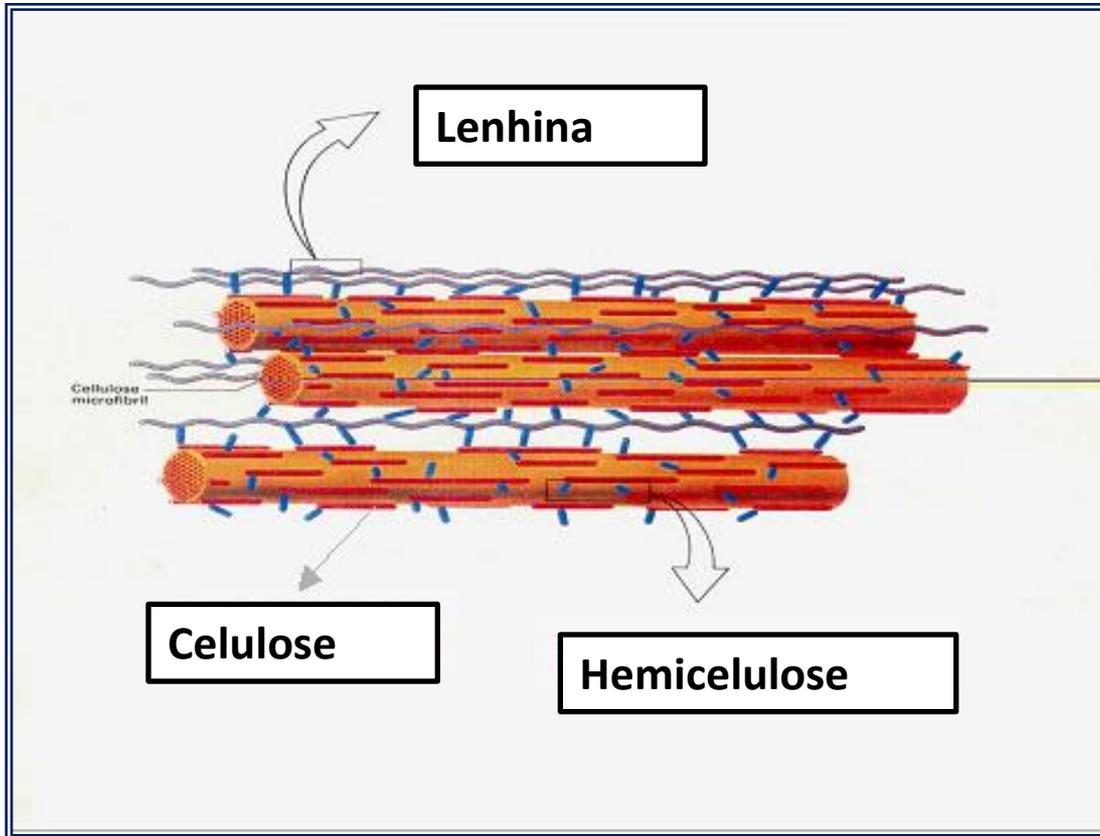


- + Disponível em grandes quantidades
- Recolha e transporte
- Processo tecnológico mais complexo
- Custo de processamento mais elevado

# Tecnologia do bioetanol de biomassa Agro-florestal



# Materiais lenhocelulósicos



## Composição básica

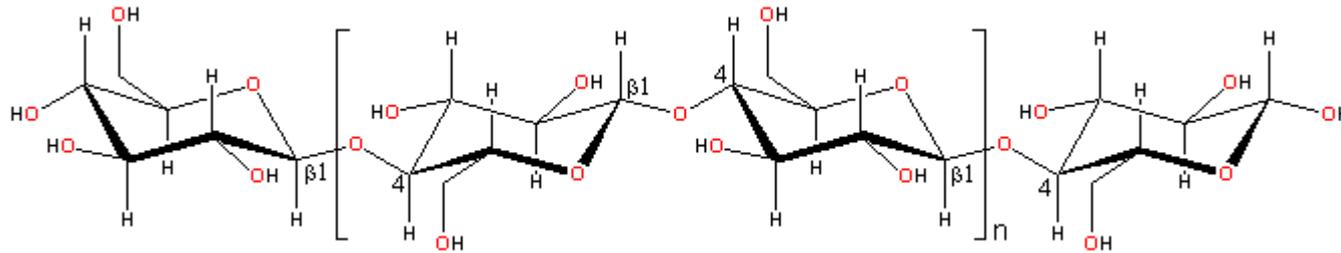
Celulose (40-60%)

Hemicelulose (20-40%)

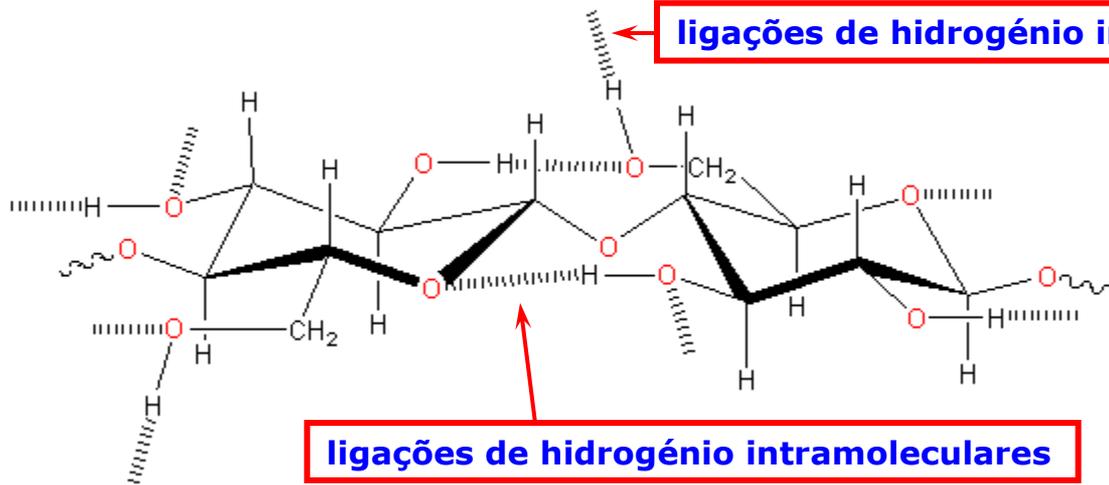
Lenhina (10-25%)

# 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);**

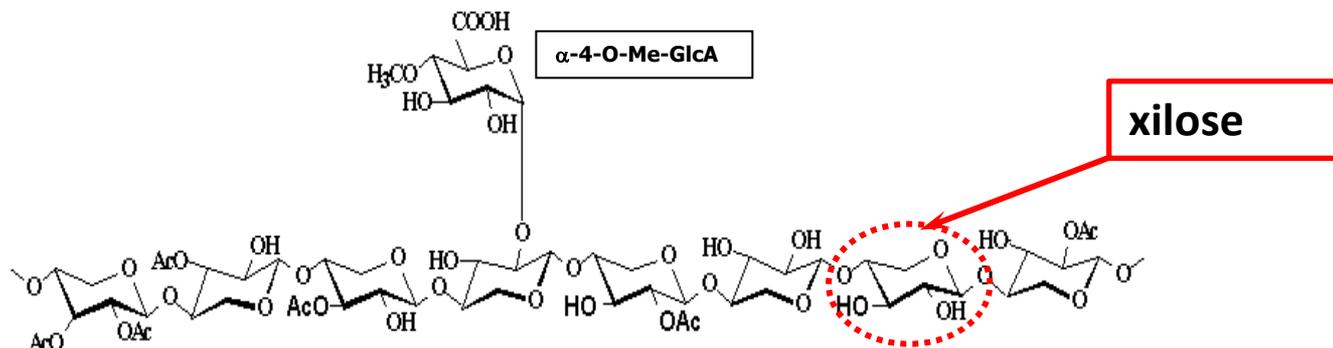
**Conforme a composição e predominância de monossacáridos:**  
xilanas, mananas, arabinanas,  
galactanas, arabino-xilanas,  
galacto-mananas, galacto-arabino-xilanas

**Matriz suporte para as microfibrilas de celulose**

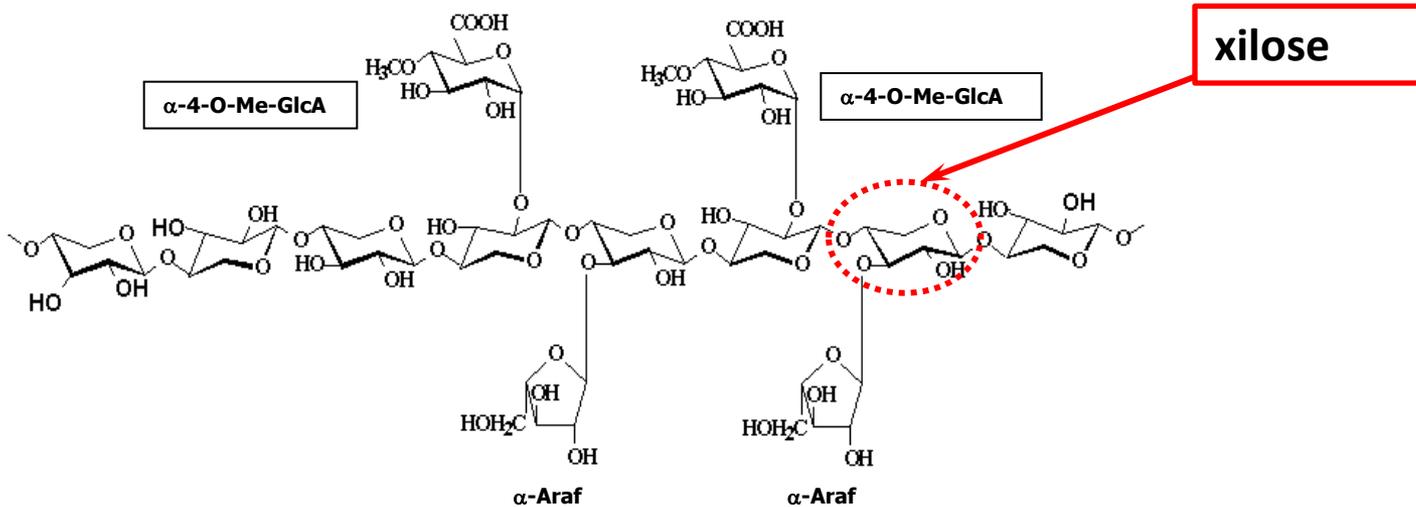
**São decompostas por um amplo espectro de microrganismos, em particular fungos filamentosos.**

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

(A)



(B)



**Ac:** grupo acetil; **α-Araf:** α-arabinofuranose; **α-4-o-Me-GlcA:** ácido α-4-o-metilglucurônico



## 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

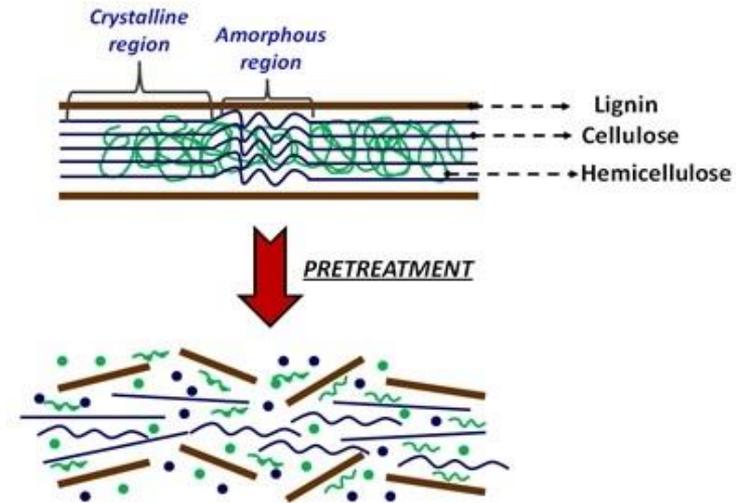
## Preparação da matéria prima

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

### A etapa seguinte - pré-tratamento

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

- Fragilizar a estrutura da lenhina e/ou remove-la
- 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:**

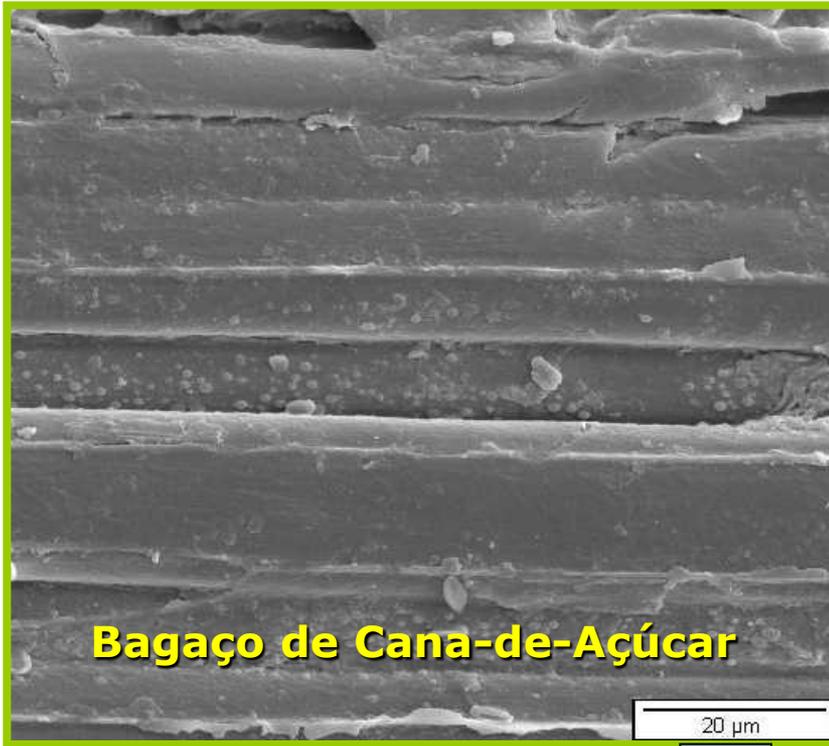
**Adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ( $\text{SO}_4$ ) ou  $\text{CO}_2$  na explosão de vapor (1-4 min; rendimento de xilose 88%)**

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

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

### **Explosão $\text{CO}_2$ :**

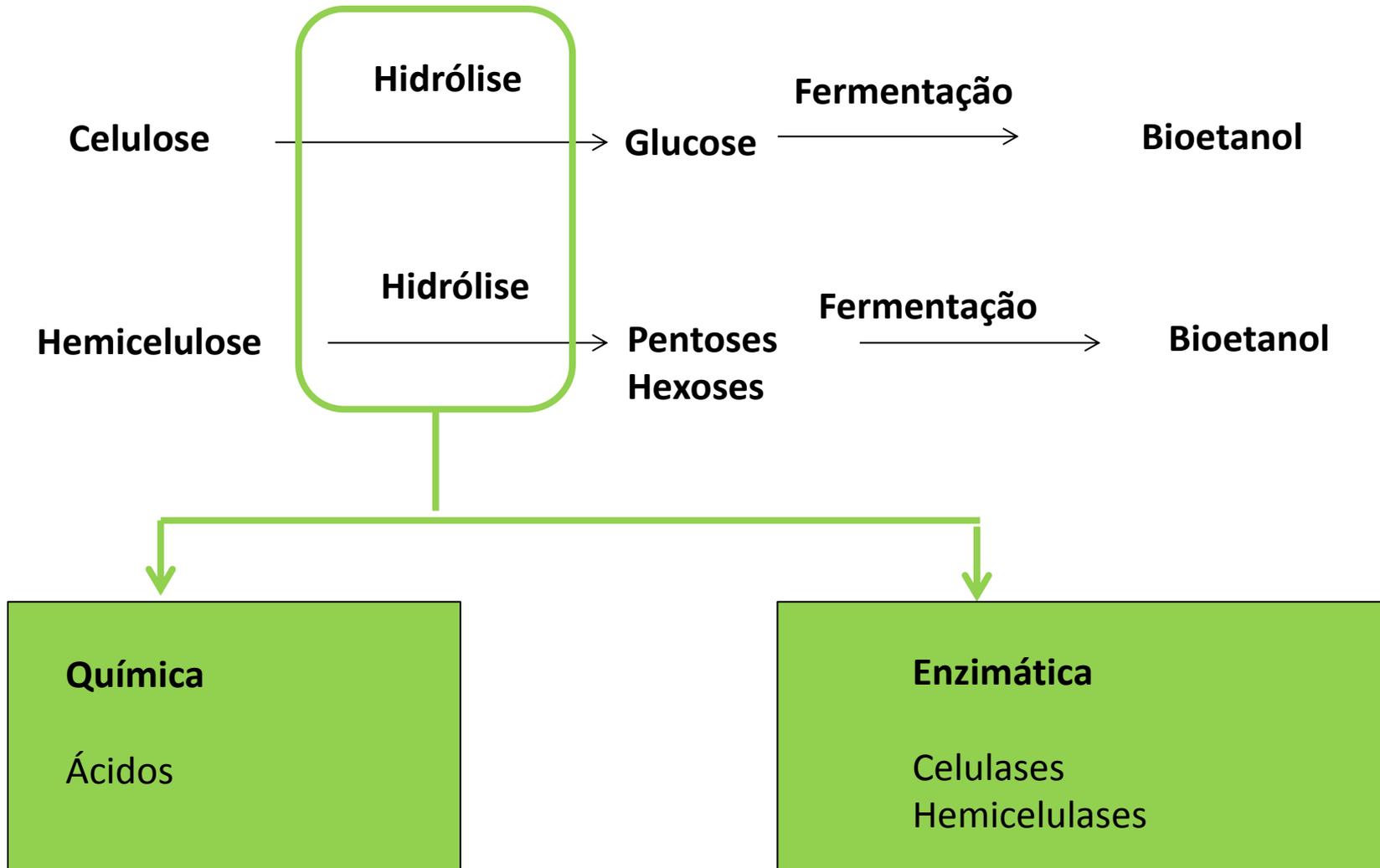
**(rendimento de xilose 75%)**



**PRÉ-TRATAMENTO**

**X 1000**

# Sacarificação ou Hidrólise da biomassa Pré- tratada



## Hidrólise da celulose com ácidos fortes

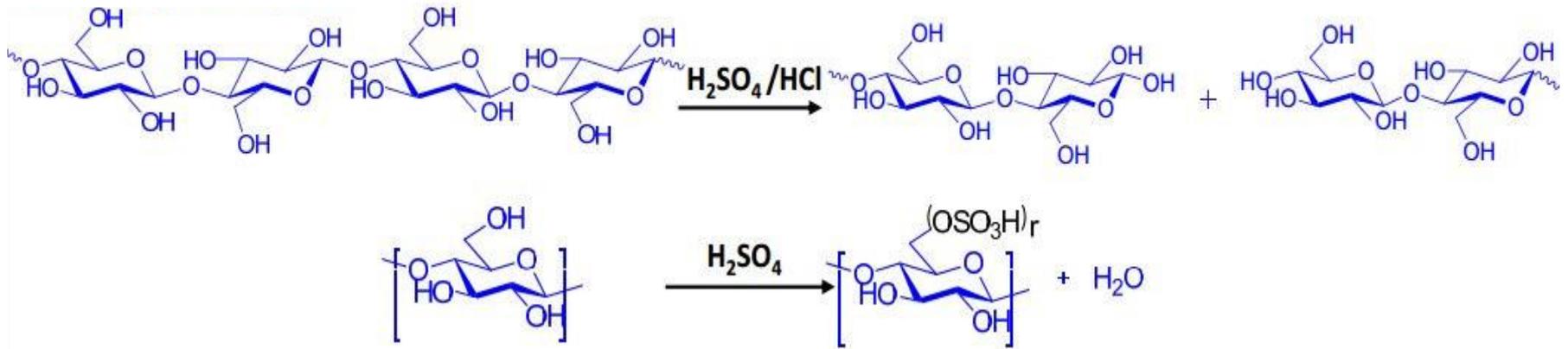
## Hidrólise enzimática da celulose

**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:

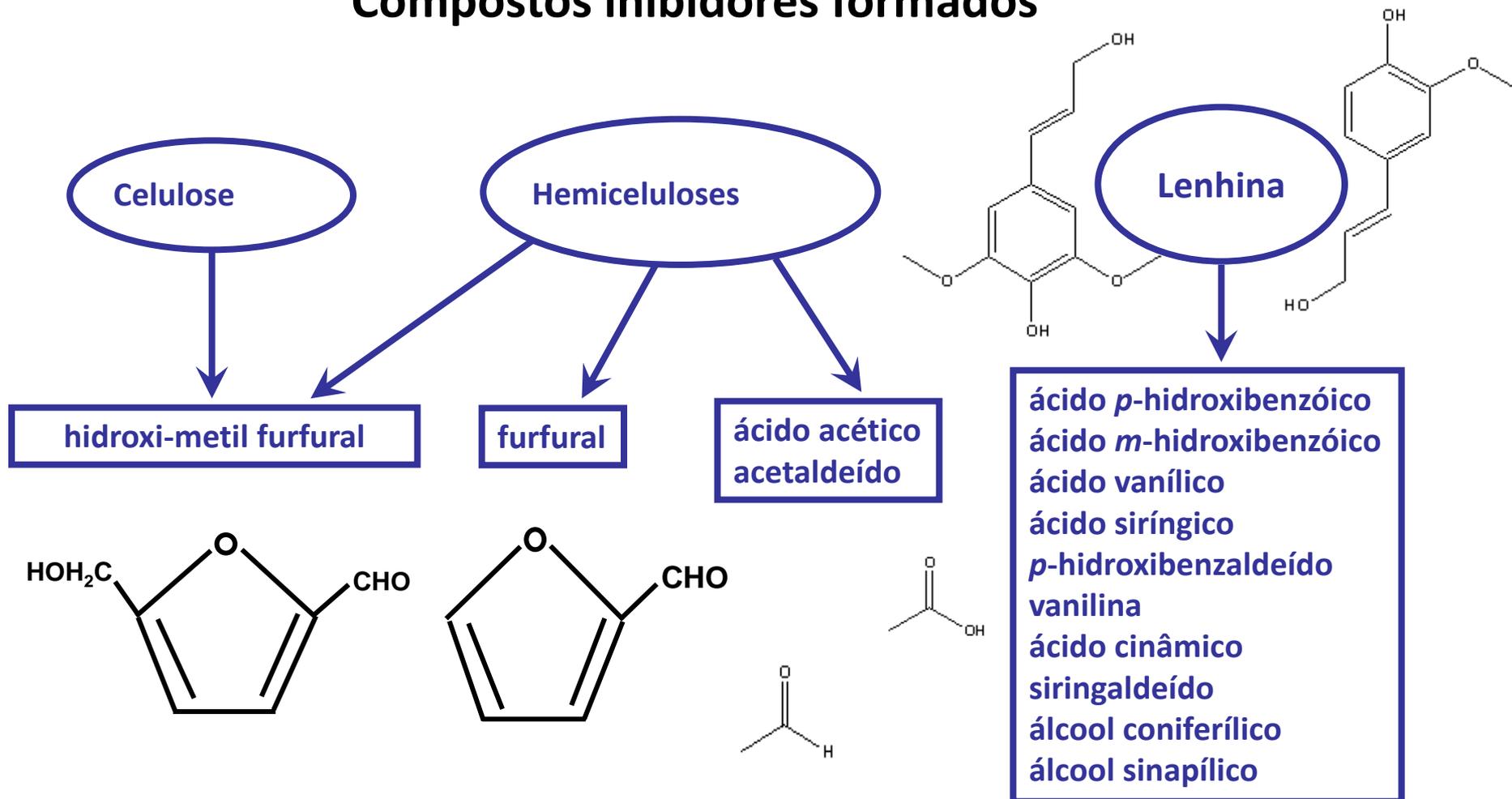
**<1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 215°C; 3 min; rendimento em glucose 50-70%**

### 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)**

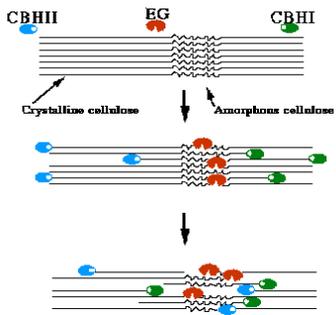
**$\beta$ -glucosidases**

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

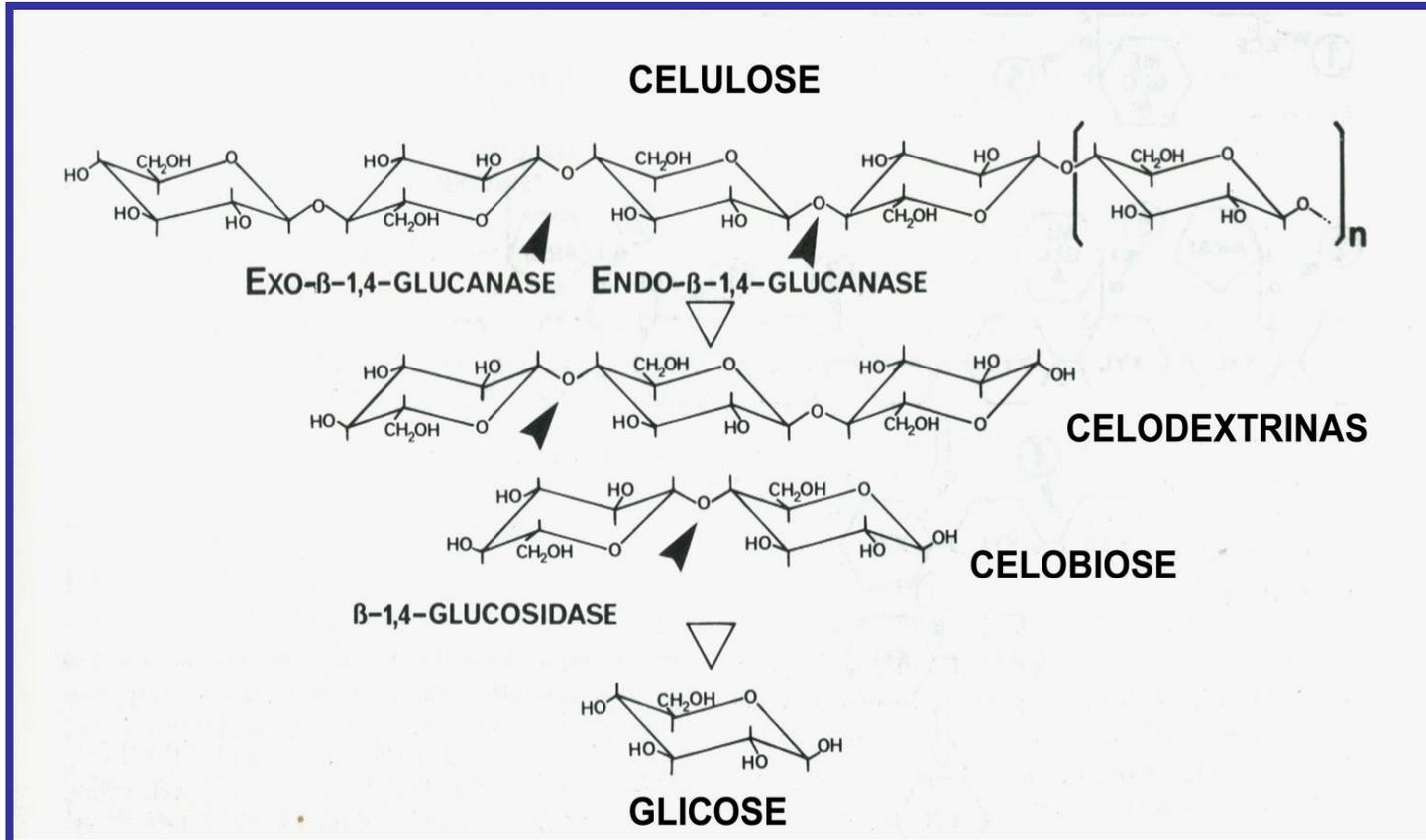
**endoglucanases** (que atacam as cadeias de celulose para produzir polissacáridos de menor comprimento)

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

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



## Hidrólise Enzimática da Celulose



As celulases são inibidas pela presença de celobiose e 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**

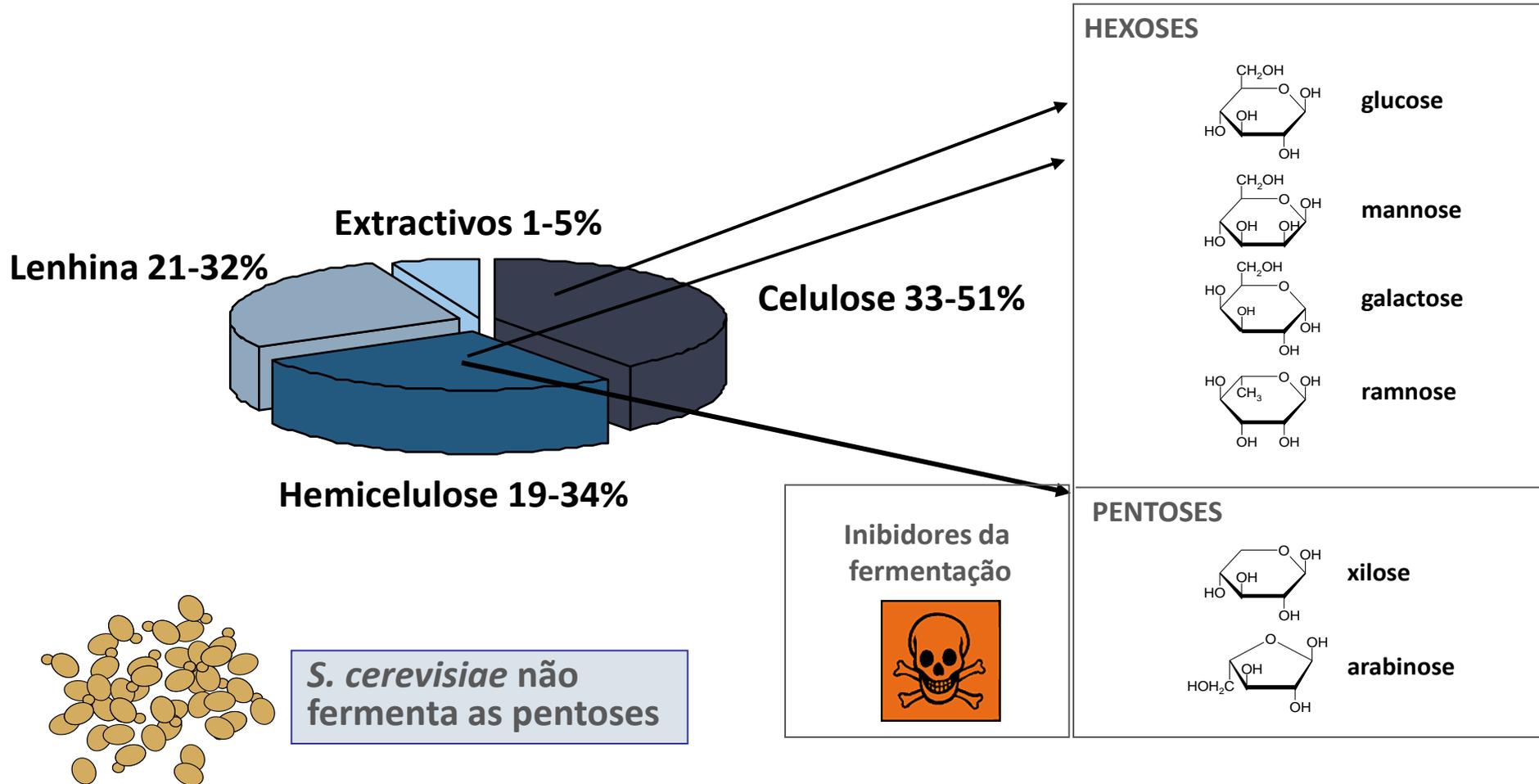
### **Factores associados ao processo hidrolítico,**

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

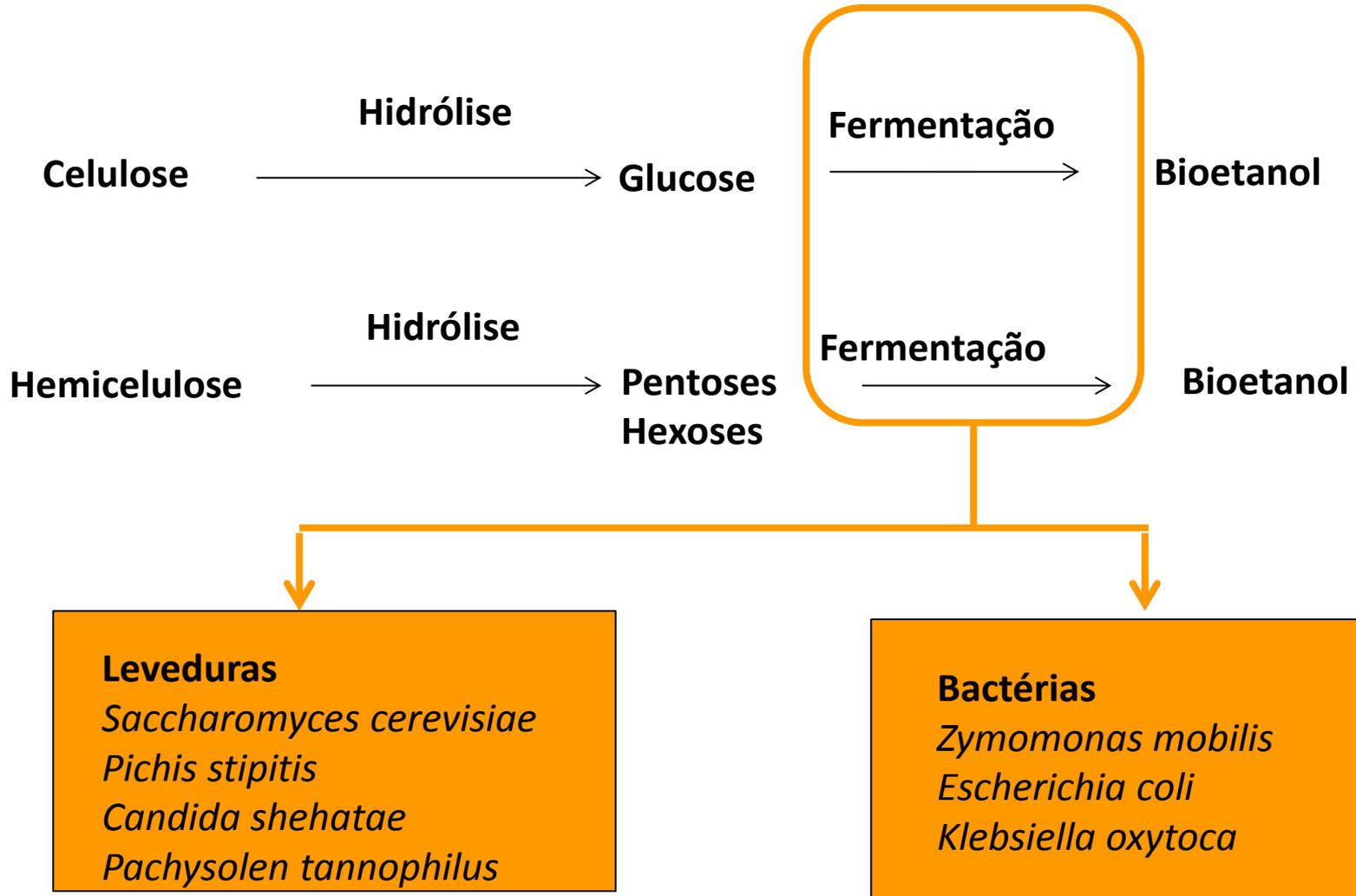
**inactivação ou desnaturação das enzimas pelo efeito prolongado da temperatura e agitação**

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

# Composição dos hidrolisados



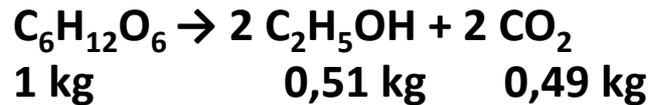
# Fermentação



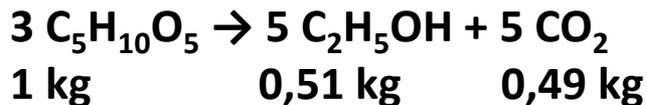
# Fermentação

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.

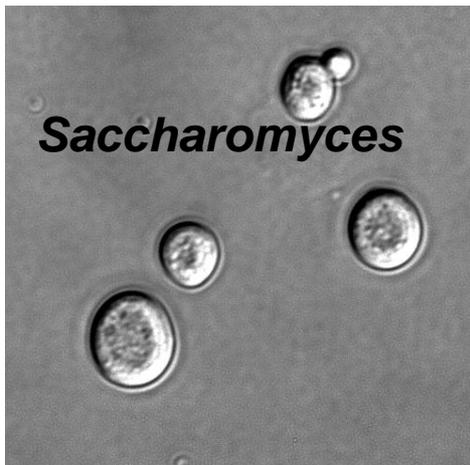
## Microrganismos

### Leveduras

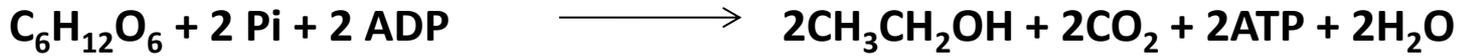
*Saccharomyces cerevisiae*, *Schizosaccharomyces*, *Brettanomyces* *Candida shehatae*  
*Pichia stipitis* etc.

### Bactérias

*Zymomonas mobilis*, etc



## Fermentação



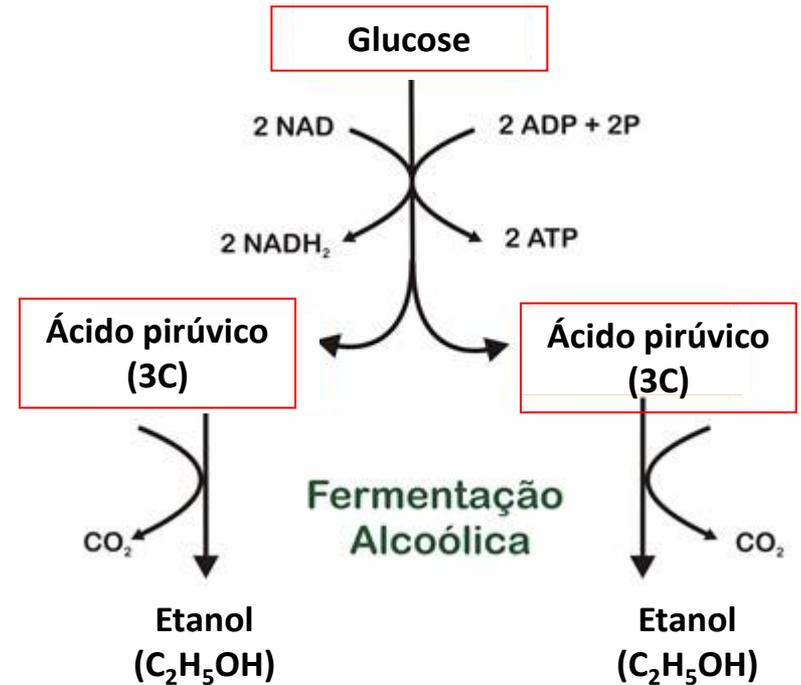
11 reacções

### Glucólise ou via Embden-Meyerhof

Na glicólise, cada molécula de glucose é desdobrada em duas moléculas de piruvato (ácido pirúvico), 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***

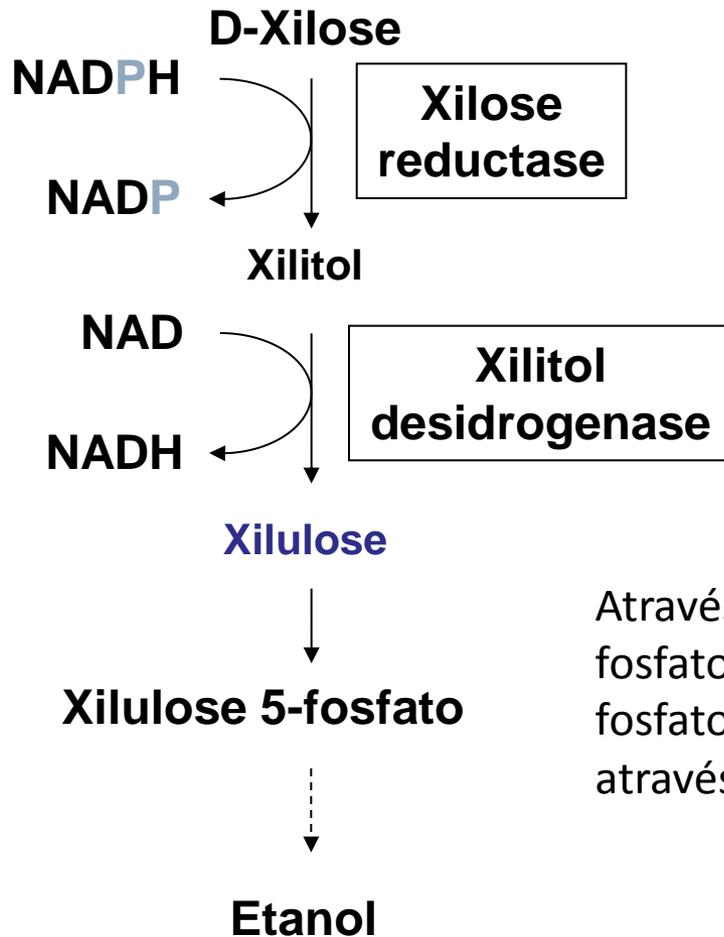
**Metabolizam a xilose para converter em xilulose**

**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**

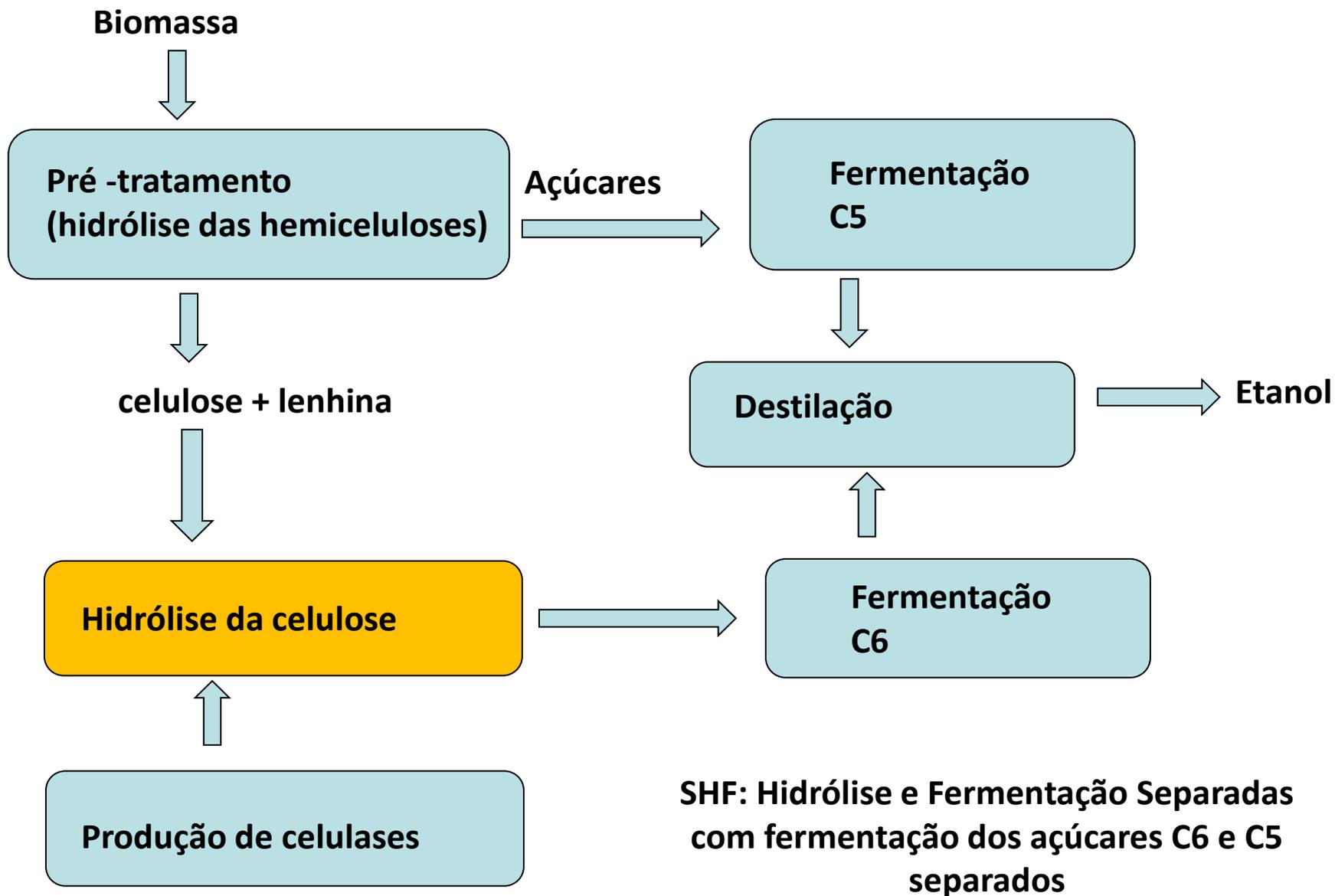


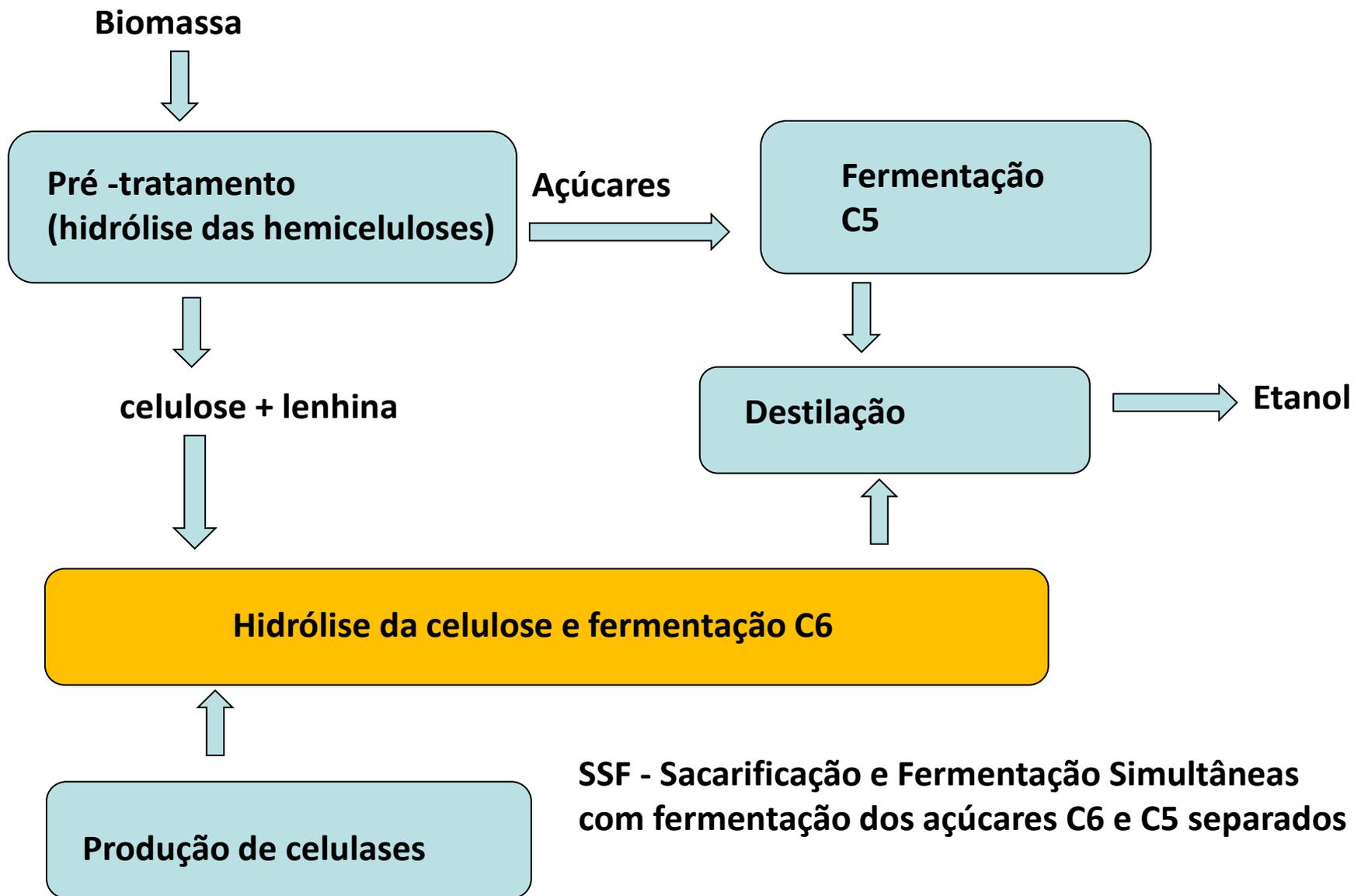
Axilose é reduzida a xilitol pela enzima xilose reductase e requer a presença de NADPH como co-factor, segue-se a oxidação de xilitol a xilulose pela enzima xilitol desidrogenase com a presença de  $\text{NAD}^+$ .

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**

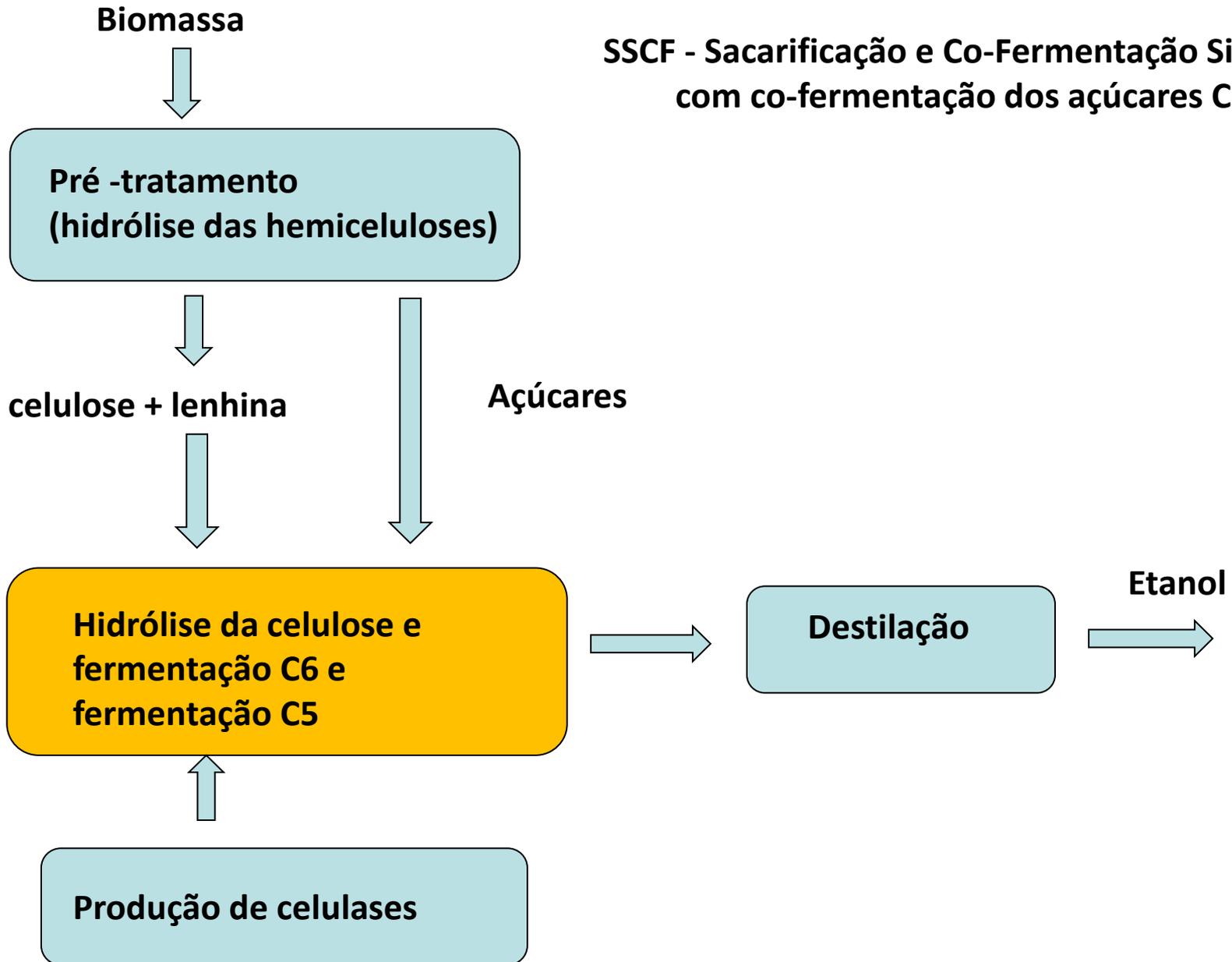
### **Desvantagens:**

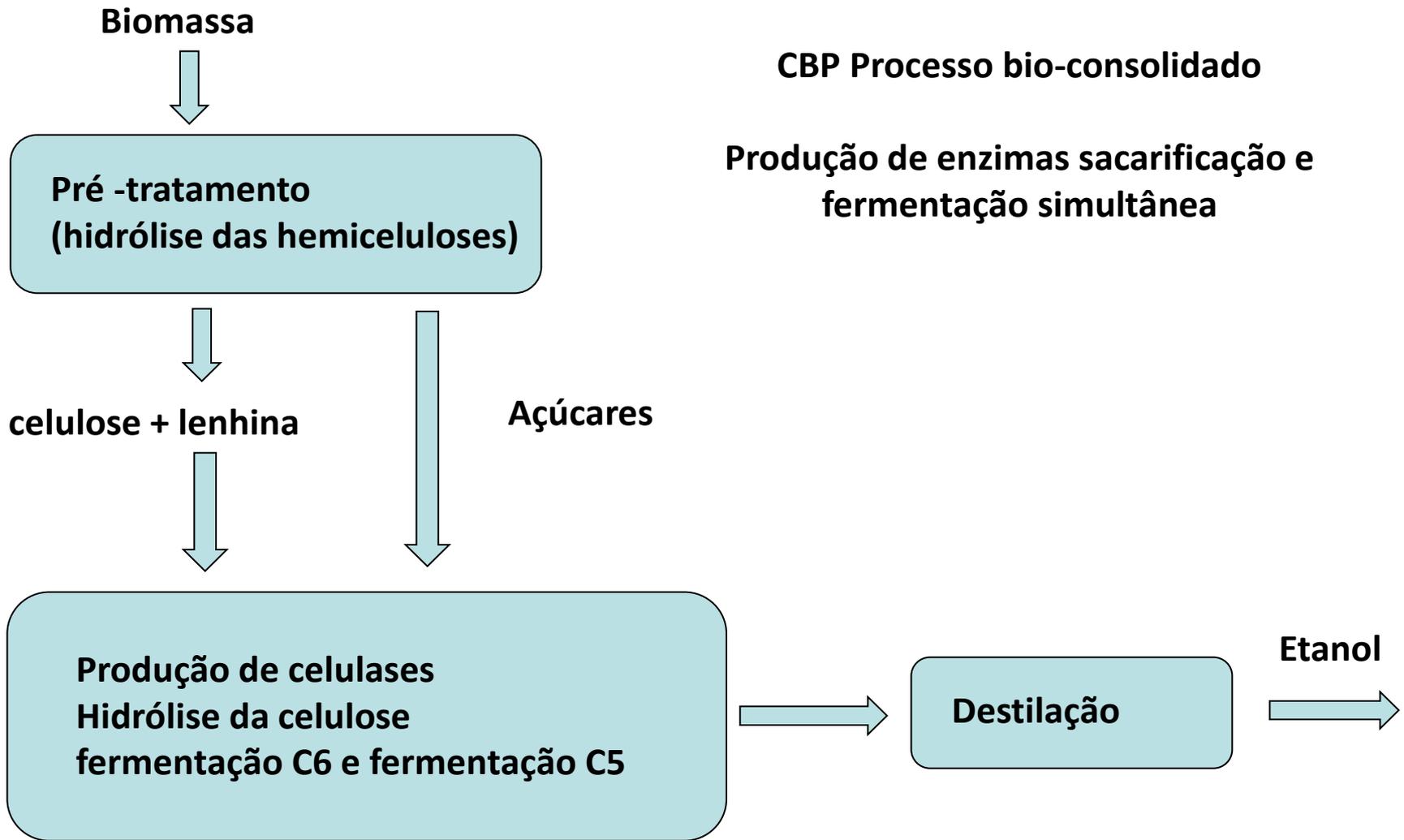
**Mesma temperatura e pH na hidrólise e fermentação**

**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