

Capa

2^a ETANOL

Geração: Um Desafio de P & D para o Brasil

Com 25% de participação no mercado global, o Brasil é o segundo maior produtor de etanol do mundo depois dos EUA. Enquanto os EUA dependem do milho para produzir etanol, o Brasil produz a partir da cana-de-açúcar. O emprego de etanol como combustível remonta a princípios do século XX, mas que só ganhou força nos anos 1970 com a crise do petróleo que resultou na criação do Programa Nacional do Alcool, o PROÁLCOOL. O programa acelerou o investimento público e privado na produção do bioetanol, tornando-se a peça central do setor de energia brasileiro. A introdução, em 2003, dos veículos flex (FFV), que podem ser abastecidos tanto com gasolina quanto com etanol hidratado, se tornou rapidamente o padrão da frota de carros brasileira. Em 2014, os veículos flex respondiam por 88% das vendas de veículos leves. Os benefícios ambientais do etanol em relação aos demais tipos de combustível permitiram ao Brasil tornar-se líder do espaço de combustíveis alternativos.

De acordo com estudo publicado pela Universidade da Pennsylvania em 2016, acontecimentos recentes apontam para outros desafios à indústria brasileira do etanol. A descoberta, em 2007, de reservas de petróleo na camada de pré-sal no litoral do país e a queda brusca dos preços do petróleo em 2015 contribuíram para que o etanol perdesse força. Do ponto de vista da oferta, o processamento do etanol de primeira geração (1G) está começando a dar sinais de cansaço.

No período 2013-2014, foram construídas apenas três novas usinas de etanol, ante 30 entre 2008 e 2009. O rendimento da produção convencional estagnou em 6.000 L por hectare.

Começa então a produção do etanol de

segunda geração (2G) ou bioetanol, que depende de melhorias no processo tecnológico e de inovação no tocante à matéria-prima para que haja ganhos significativos de economia. Desde 2011, as empresas brasileiras investiram pesadamente no desenvolvimento de tecnologias 2G. Se forem bem-sucedidos, esses avanços, combinados com as vantagens relativas de custos do Brasil e vasta quantidade de terra arável, poderão transformar radicalmente o papel do país no mercado global de etanol.

O Brasil é um país com uma situação bastante privilegiada no que diz respeito a combustíveis alternativos. Recentemente, o biodiesel entrou na pauta das alternativas, desta vez em substituição ao diesel comum (veja matéria publicada no número 742 da RQI). E, novamente, o Brasil se destaca no cômputo internacional. A Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e o Instituto Nacional de Tecnologia (INT) colaboram para o desenvolvimento de diferentes tecnologias de processamento de biomassa através da parceria entre os laboratórios Bioetanol (UFRJ) e Biocatálise (INT).

Por tudo isso, a Revista de Química Industrial abre espaço para entrevistar três pesquisadoras ligadas aos laboratórios supracitados para oferecer aos nossos leitores uma visão ampla e atualizada do tema etanol 2G. Assim, foram convidadas Elba Pinto da Silva Bon, Professora Titular do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro e Coordenadora do Laboratório de Bioetanol, Viridiana Santana Ferreira Leitão, pesquisadora do INT e Gerente do Laboratório de Biocatálise da Divisão de Catálise e Processos Químicos do INT, e Ayla Sant'Ana da Silva, pesquisadora do referido Laboratório de Biocatálise.



Figura 1: Principais etapas de produção do etanol de segunda geração, incluindo a caracterização química do material

RQI: O que se define por etanol de 2ª geração?

O etanol de segunda geração (etanol 2G), também chamado de etanol celulósico, pode ser definido como o etanol obtido a partir da fermentação de açúcares provenientes dos polissacarídeos da biomassa lignocelulósica, que é a parede das células vegetais. Em geral, o processo de produção de etanol de segunda geração envolve as seguintes etapas principais: (i) pré-tratamento da biomassa; (ii) hidrólise enzimática do material pré-tratado; (iii) fermentação dos açúcares resultantes da hidrólise e (iv) a destilação do etanol. É importante também que a biomassa seja quimicamente caracterizada (Figura 1). O principal açúcar obtido a partir dos polissacarídeos da biomassa é a glicose (hexose - açúcar de seis carbonos), resultante da hidrólise do polissacarídeo celulose e a xilose e arabinose (pentoses-açúcares de cinco carbonos), e também manose e galactose (hexoses), resultantes da hidrólise da hemicelulose. O principal açúcar resultante da hidrólise da hemicelulose varia de acordo com a origem da biomassa, sendo a xilose em angiospermas, como a cana de açúcar, e a manose como em gimnospermas, não sendo esta, entretanto, uma regra geral. Existe um grande interesse nos estudos que visam aumentar a eficiência das etapas de conversão da celulose em glicose, pois este açúcar é prontamente fermentável a etanol pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Neste caso teríamos uma abordagem mais conservadora em relação a atual indústria sucroenergética, onde a produção de etanol de primeira geração (a partir da sacarose contida no caldo da cana) é totalmente baseada na fermentação de hexoses. O aumento da

conversão da celulose em glicose pode ser obtido tanto através do melhoramento da etapa de pré-tratamento da biomassa, quanto da etapa de hidrólise enzimática da celulose. Outra área intensamente estudada é a modificação genética da *Saccharomyces cerevisiae* de forma a se obter leveduras capazes de cofermentar glicose e os açúcares provenientes da hemicelulose, o que aumentaria o rendimento de conversão dos polissacarídeos da biomassa em etanol. Esta possibilidade seria uma novidade em relação ao processo fermentativo atualmente empregado no setor de produção de etanol de primeira geração.

RQI: Quais são as matérias-primas que têm mais potencial para produzir o etanol de 2ª geração? Quais as vantagens e desvantagens dessas matérias?

No Brasil, as matérias-primas com maior potencial para a produção de etanol de segunda geração são as biomassas obtidas a partir do processamento da cana-de-açúcar, o bagaço e a palha. O bagaço é o resíduo fibroso obtido após a compressão e moagem do colmo da cana para extração do caldo rico em sacarose, enquanto a palha é uma mistura de folhas secas e verdes e dos ponteiros das plantas, onde parte é deixada no solo após a colheita mecanizada. Hoje, o Brasil produz cerca de 650 milhões de toneladas de cana-de-açúcar por ano, destinadas tanto para a produção de etanol de primeira geração quanto para a produção de açúcar. O colmo da cana é composto de 70-75% de água, 12-15% de sólidos solúveis (sacarose, ácidos orgânicos, sais, entre outros) e 12-15% de



sólidos insolúveis (material fibroso – bagaço). Alguns estudos estimam que a palha resultante da colheita de uma tonelada de colmo fresco estaria entre 120 e 140 kg.

Desse modo, considerando a produção atual de cana-de-açúcar de 650 milhões de toneladas, estima-se que para cada tonelada de colmo processado sejam produzidos cerca de 250-300 kg de resíduos lignocelulósicos (massa seca), o que representa uma geração superior a 160 milhões de toneladas de bagaço e palha anualmente. Além da grande disponibilidade, o uso da biomassa da cana para a produção de etanol de segunda geração representa uma vantagem estratégica pelo fato deste material já estar disponível nas usinas como é o caso do bagaço e da palha, que pode ser levada após a colheita, evitando um custo elevado com o transporte da biomassa ao local de processamento. Os principais produtos do setor sucroenergético hoje são o etanol, o açúcar e a cogeração de energia. Em um cenário em que a produção de etanol lignocelulósico seja incluída nesse setor, essa tecnologia será complementar às já existentes e consolidadas, beneficiando-se ainda da energia gerada nas usinas. É importante pontuar que atualmente grande parte do bagaço gerado é utilizado para a produção de vapor e eletricidade (processo de cogeração), o que poderia ser um argumento contra o uso da biomassa da cana para a produção de etanol de segunda geração, pois haveria uma competição pelo uso da matéria-prima

RQI - 2º trimestre 2017

dentro da usina. Contudo, em um cenário em que haja a substituição dos sistemas atuais de cogeração por equipamentos mais eficientes, espera-se que o excedente de bagaço não aproveitado aumente e fique disponível para a produção de etanol 2G. Além disso, estima-se que parte da palha possa ser recolhida do campo aumentando a quantidade de biomassa disponível nas usinas, porém o percentual a ser recolhido deve ser determinado de acordo com as condições do solo e clima em cada local, de modo a não causar prejuízo para a qualidade do solo. Adicionalmente, a queima da biomassa da cana pode também ser substituída ou complementada pela queima da lignina, material residual obtido após a produção do etanol de segunda geração.

Outros países apresentam conjunturas climáticas, geográficas e políticas completamente distintas do Brasil, o que irá impactar na escolha da biomassa ideal e mais disponível para a produção de etanol de segunda geração. Os Estados Unidos têm investido bastante em resíduos lignocelulósicos provenientes da indústria do milho, a semelhança do Brasil, buscando associar a produção de primeira e segunda geração. Além disso, muitos estudos foram realizados com gramíneas locais, como o *switchgrass*, a fim de aproveitar um recurso natural profuso em certas regiões do país. Na Europa, muitos projetos foram realizados com o objetivo de estudar o potencial da palha de trigo, um resíduo lignocelulósico produzido em abundância no

Tabela 1. Unidades de produção de etanol construídas ao redor do mundo com capacidade de produção superior a 40 milhões de litros por ano

Empresa	Localização	Capacidade (10 ⁶ L)	Matéria-prima
Granbio	Alagoas, Brasil	82,0	Palha de cana-de-açúcar
Raízen	São Paulo, Brasil	40,0	Bagaço de cana-de-açúcar
Beta Renewables	Crescentino, Itália	50,0	Gramínea (<i>Arundodonax</i>), <i>hardwood</i>
Dupont	Iowa, EUA	113,5	Palha de milho
Abengoa	Kansas, EUA	94,6	Palha de milho
POET/DSM	Iowa, EUA	75,7	Palha de milho

continente. Países escandinavos e o Japão, por sua vez, adquiriram conhecimento no processamento de resíduos de madeira, tanto *softwood* quanto *hardwood*, e palha de arroz, respectivamente, buscando desenvolver tecnologia para os resíduos mais propícios para cada país.

RQI: Existe alguma tecnologia hoje viável técnica e economicamente para produção do etanol de 2ª geração? Quais são os maiores desafios para o desenvolvimento de processos economicamente viáveis?

Nos últimos anos, foram iniciados seis projetos pioneiros de produção de etanol de segunda geração em larga escala ao redor do mundo, com produção superior a 40 milhões de litros (Tabela 1). Dois desses projetos estão localizados no Brasil, capitaneados pelas empresas GranBio e Raízen.

Apesar da importância e da escala destes projetos, existem poucos dados de domínio público sobre a produção de etanol por estas empresas, sendo prematuro determinar a viabilidade técnica e econômica das diferentes opções tecnológicas utilizadas. A operacionalização dessas unidades é de extrema importância para o setor, uma vez que permitirá a avaliação dos custos do processo baseado na experiência real ao invés da estimativa por projeções. Além disso, a tendência é que ocorram adaptações no processo com o objetivo de transpor

desafios de operação em larga escala que não puderam ser identificados nos estudos em laboratório ou plantas-piloto.

O que se pode afirmar é que o grande desafio econômico do etanol de segunda geração está no processo de conversão, pois a recalcitrância da biomassa lignocelulósica é a grande barreira associada aos custos de operação. No processo, isso se traduz em um alto investimento nas etapas de pré-tratamento e hidrólise enzimática, etapas necessárias para a conversão da celulose em glicose de forma eficiente.

RQI: No Brasil o bagaço da cana-de-açúcar tem sido a matéria-prima mais utilizada na produção de etanol de 2ª geração? Por quê?

Porque este material já está disponível nas usinas, não havendo custo adicional para o seu transporte. Como a biomassa é um material leve, o transporte de grandes volumes não é viável economicamente. Assim, conforme mencionado na segunda resposta, o Brasil possui a vantagem estratégica de poder utilizar o bagaço e a palha de cana, proveniente do processamento do etanol de primeira geração, que estão disponíveis *in situ*. Neste contexto, seria interessante ressaltar também que a biomassa da cana tem se mostrado mais susceptível, em relação a outros materiais lignocelulósicos, aos processos de pré-tratamento e

hidrólise enzimática, com vantagens operacionais, de custo e de rendimento do processo. Embora seja possível utilizar outras matérias-primas, este desenvolvimento deve ser regional e descentralizado para evitar o transporte destes materiais.

Outro ponto importante é a escala de geração destes materiais, que precisa ser abundante para que o seu emprego com finalidade energética se torne interessante. Vale destacar que um país com dimensões continentais como o Brasil poderia sim investir localmente em outros materiais lignocelulósicos para a produção de etanol e bioprodutos. Talvez esta seja uma alternativa real para um futuro próximo. É relevante comentar também que o Governo Federal e governos estaduais, impulsionados pelas vantagens do uso da biomassa de cana-de-açúcar para a produção de etanol celulósico, investiram consideravelmente em projetos de P & D nesse tema nos últimos 10 anos. Com isso, a academia, assim como o setor industrial, adquiriu grande maturidade no conhecimento da biomassa de cana-de-açúcar e a cerca do seu processamento. Durante muitos anos, grande foco foi dado ao bagaço de cana-de-açúcar, devido ao fato da palha ser ainda um resíduo inexistente, uma vez que as plantações sofriam queima antes da colheita. Com a proibição da prática das queimas e a introdução da colheita mecanizada, viu-se também a necessidade e a oportunidade de avaliar o potencial da palha para a produção de etanol celulósico.

Todo o investimento feito em P & D e o conhecimento gerado a partir dele conferiram maior segurança para a implantação de projetos de produção de etanol de segunda geração em maior escala, como explicitado na resposta anterior.

Hoje existem duas unidades de produção de etanol de segunda geração no Brasil, no entanto, a de maior capacidade opera majoritariamente com a palha de cana-de-açúcar, enquanto a outra com bagaço.

RQI: Além de organismos públicos como a EMBRAPA, tem conhecimento de empresas privadas que investem em P & D em etanol de 2ª geração?

Como mencionamos, existem duas empresas no Brasil com investimentos concretizados em unidades em larga escala de produção de etanol celulósico, ambas instaladas com apoio do BNDES. Por muitos anos, diversas empresas no país e no exterior investiram recursos em P & D em etanol celulósico, como, por exemplo, a Petrobras. Se pensarmos globalmente, grandes atores mundiais do setor de fermentação e produção de enzimas, como Novozymes, DSM, Genencor, Dupont, Abengoa, entre outros, vêm investindo ou investiram durante décadas nessa tecnologia.

Hoje, existe certa mudança de paradigma já difundida entre pesquisadores da área e empresários, baseada na possibilidade de produção de etanol de segunda geração no contexto de uma





biorrefinaria. O conceito de biorrefinaria é análogo ao que se conhece hoje como “refinarias de petróleo”, que produzem múltiplos produtos a partir do petróleo. A concretização da produção de etanol de segunda geração em unidades de grande escala pode abrir a oportunidade para a implantação de sistemas produtivos visando uma maior diversidade de produtos, incluindo produtos de maior valor agregado que podem influenciar positivamente na viabilidade econômica da produção de etanol.

Produtos derivados da biomassa, dentro do conceito de biorrefinaria, poderiam ser obtidos a partir dos xaropes de biomassa que seriam submetidos a outros processamentos por rotas químicas (sucroquímica) ou bioquímicas, que serviriam como substrato para a produção, por fermentação bacteriana, de solventes e diferentes ácidos orgânicos, entre outros produtos. Os xaropes de biomassa poderiam ser utilizados também como substrato para a produção de hidrogênio por rota biológica.

RQI: Que vantagem o etanol de 2ª geração têm sobre o etanol de 1ª geração?

O etanol de primeira geração é produzido no Brasil a partir da fermentação da sacarose presente no caldo da cana-de-açúcar e, nos Estados Unidos, a partir do amido de milho, que é hidrolisado enzimaticamente a glicose. Em ambos os casos, as tecnologias e os mercados já são maduros e

consolidados.

No entanto, existem algumas dificuldades no processo baseado na primeira geração, que impedem a sua plena e contínua expansão. Quando mencionamos as dificuldades do processo, estamos nos referimos a questões relacionadas à: (i) sazonalidade no fornecimento e à disponibilidade da matéria-prima; (ii) competição entre a destinação das matérias-primas como alimentos ou combustíveis; (iii) uso de água para irrigação, recurso cada vez mais escasso; (iv) contínua expansão do uso de terras agriculturáveis para produção de combustíveis; entre outros.

Todos esses fatores levaram à busca por novas tecnologias alternativas que pudessem ser associadas à primeira geração, buscando a expansão sustentável da produção de etanol.

Foi nesse contexto que a biomassa lignocelulósica foi apontada como um dos recursos naturais mais importantes para a geração de etanol, além de outros produtos com valor agregado. O uso fontes lignocelulósicas tem o potencial de aumentar a produção de etanol, sem expandir a fronteira agrícola, conseqüentemente, tendo menor impacto no uso de terras destinadas a produção de alimentos.

Outro aspecto importante é a valorização deste resíduo e a redução do impacto ambiental associado ao setor, uma vez que cana-de-açúcar está tendo um percentual de aproveitamento muito maior.

RQI: Qual o papel do profissional na área química no desenvolvimento da tecnologia do etanol de 2ª geração?

O desenvolvimento deste setor abre inúmeras oportunidades para o profissional da área química. Podemos começar pela caracterização química do material lignocelulósico e das diferentes correntes sólidas e líquidas resultantes do processamento da biomassa. Vale lembrar que a biomassa é um material de origem biológica e, assim sendo, muito diversificado – o desafio analítico não é pequeno, porém é a base para o desenvolvimento de opções tecnológicas para materiais de diferentes origens.

O profissional da área da química pode atuar também na etapa de pré-tratamento da biomassa. Nesta etapa, podem ser utilizados processos físicos, químicos ou combinados, que alteram a estrutura e composição química do material, gerando subprodutos desejáveis e indesejáveis – este é um universo apenas parcialmente conhecido, sendo, por exemplo, um grande desafio a identificação dos fenóis gerados a partir da lignina.

Dependendo das condições do processamento ácido, e também de pré-tratamentos avançados que usem determinados líquidos iônicos, podem ser formados compostos de extremo interesse comercial, como os furanos – também um mundo extremamente promissor e um desafio analítico.

Saindo um pouco do foco em etanol 2G, seria importante retomar e enfatizar aqui o conceito de biorrefinaria mencionada anteriormente, pois a

tecnologia de liberação de açúcares C5 e C6 da biomassa lignocelulósica abre inúmeras possibilidades de obtenção de produtos químicos, além do etanol, a partir destas duas correntes.

Estes açúcares podem ser utilizados em processos químicos e bioquímicos para a produção de uma grande diversidade de produtos que podem impactar diferentes setores industriais (alimentos, polímeros, têxtil, cosméticos entre outros) através de uma química mais sustentável, tendo como base o processamento de materiais renováveis e abundantes.

O grande desafio, entretanto, diretamente relacionado com competências em química, é o desenvolvimento de processos de separação, economicamente viáveis, em nível industrial, dos diferentes açúcares de seis e cinco carbonos, acima referidos, resultantes da hidrólise dos polissacarídeos da biomassa.

Estas correntes, contendo apenas um tipo de açúcar, poderiam ser eficientemente utilizadas, em rotas avançadas, por uma Indústria Sucroquímica, uma grande vocação brasileira, ainda largamente inexplorada.



Localização do Laboratório de Bioetanol na UFRJ

RQI: Que mensagem final gostariam de deixar aos leitores da revista?

A biomassa da cana-de-açúcar, disponível em quantidades industriais, apesar do seu uso para cogeração, é o “petróleo leve” das biomassas, e é brasileiro – um potencial largamente inexplorado e que poderia contribuir de forma decisiva para o desenvolvimento da química verde no país. Embora o seu uso para a produção de etanol de segunda geração seja uma vertente importantíssima por razões ambientais, o custo deste etanol sofre com a competição interna que é o custo do nosso etanol de primeira geração, que é o mais barato do mundo.

Mas não pensemos apenas na biomassa da cana-de-açúcar - a segurança energética a partir do uso da biomassa deve explorar, de forma mais consistente, via políticas públicas, o potencial de culturas alternativas que complementaríamos o já bem estabelecido sistema de produção de combustível e energia a partir da cana-de-açúcar. Este potencial, se implementado, contribuirá para o aumento da oferta de energia renovável no Brasil, além de assegurar fontes de suprimento em todas as épocas do ano e em diferentes regiões do país, aumentando a segurança energética. Apesar de todas as vantagens discutidas, a expansão do uso da energia da biomassa deve ser bem planejada e gerenciada sob a égide da sustentabilidade e da preservação ambiental, onde se inclui a manutenção da qualidade do solo, do ar, dos recursos hídricos e dos biomas e sem competir com a produção de alimentos. Esta perspectiva precisa ser também realista; o uso da biomassa não será a solução universal para a demanda nacional e internacional de energia. Terá, entretanto, juntamente com outras fontes renováveis e não renováveis, um papel relevante na matriz energética brasileira e internacional.

Deveríamos estar nos preparando, como país, para liderar esta tecnologia e ser um dos maiores atores internacionais na produção de biocombustíveis, assim como na indústria química de base renovável, não apenas pelas vantagens

associadas à abundância de recursos naturais, mas principalmente visando a conservação ambiental e o aproveitamento da qualificação profissional resultante dos últimos anos de investimento governamental e privado.

NOTAS DO EDITOR

→ As entrevistadas podem ser contatadas por meio de seus endereços eletrônicos:

Ayla Sant'Ana: ayla.santana@int.gov.br
(<http://lattes.cnpq.br/4476123801492144>)

Elba Bon: elba1996@iq.ufrj.br
(lattes.cnpq.br/4489641178548782)

Viridiana Leitão: viridiana.leitao@int.gov.br
(lattes.cnpq.br/1582611321201876)

→ Laboratórios onde se pesquisa etanol 2G:

Laboratório de Biocatálise

Divisão de Catálise e Processos Químicos
Instituto Nacional de Tecnologia – MCTIC
Av. Venezuela, 82, Centro,
Rio de Janeiro, RJ
Tel.: (+55 21) 2123-1108
<http://www.int.gov.br/catalise-e-processos-quimicos/429-pt-br/pesquisa-e-desenvolvimento/catalise-e-processos-quimicos/7916-laboratorio-de-biocatalise>

Laboratório Bioetanol

Centro de Tecnologia, Unidade IVIG
Av. Pedro Calmon, S/N - Bloco P, P4 - Lab.
Bioetanol
Cidade Universitária - Ilha do Fundão
Rio de Janeiro - RJ
Tel: (+55 21) 3209-6590 / 3209-6591
www.bioetanol-ufrj.com.br