

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA
FILHO" – CAMPÔS DE ASSIS**

JADE FRANCISCO WEINEM

**ESTUDO DE VIABILIDADE ECONÔMICA PARA DIFERENTES PRÉ-
TRATAMENTOS DA BIOMASSA DA CANA-DE-AÇÚCAR NA PRODUÇÃO DE
ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO**

Assis
2022

JADE FRANCISCO WEINEM

**ESTUDO DE VIABILIDADE ECONÔMICA PARA DIFERENTES PRÉ-
TRATAMENTOS DA BIOMASSA DA CANA-DE-AÇÚCAR NA PRODUÇÃO DE
ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO**

Relatório final, apresentado à Faculdade de Ciências e Letras - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, campus de Assis, como parte das exigências para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Biotecnológica.

Assis, 08 de dezembro de 2022.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Pedro de Oliva Neto
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Ciências e Letras, Campus de Assis

Dra. Mônica Rosa Bertão
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Ciências e Letras, Campus de Assis

M. Sc. Ilca Fabiane Nogueira Amâncio
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Ciências e Letras, Campus de Assis

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo caminho traçado a mim.

À minha mãe, Isabel Cristina Francisco, por todo sacrifício feito pela minha educação, pelos conselhos fundamentais e por me deixar livre para realizar minhas escolhas e seguir meu caminho.

Ao meu pai, Alberto Ivan Weinem, por toda sabedoria e pelo incentivo ao conhecimento e aos meus estudos.

À minha amada avó, Edith Chiarato Zapata, por ter fé e sempre orar por mim. Agradeço, também, em memória do meu querido avô, Cândido Francisco Zapata.

À minha irmã, Sara Francisco Weinem, por ser minha melhor amiga e por sempre querer meu melhor.

Ao meu amor, Caio Tucunduva Carvalho Motta, por todo apoio durante todos esses anos juntos e por me ensinar a viver a vida de forma leve e bem-humorada.

Aos meus irmãos, Guilherme, Gabriel e Pedro Weinem, por estarem presentes no meu coração, mesmo que tão longe fisicamente.

Às minhas eternas amigas, Ana Laura Martins, Cassiana Vasconcelos, Débora Meyer, Larissa Beneli e Mariana Rosa, por fazerem parte da minha história e compartilharem a vida comigo.

E por fim, ao meu orientador, Prof. Dr. Pedro de Oliva Neto, por me aceitar como sua aluna orientanda e a todos os professores que passaram pela minha vida e me ensinaram a riqueza do saber.

RESUMO

A produção de combustíveis de segunda geração já é uma realidade. No Brasil, já existem empresas investindo bilhões de reais na produção e venda desse novo combustível. Portanto, a discussão deixou de ser sobre se é possível extrair carboidratos fermentescíveis da biomassa lignocelulósica para como fazê-lo da melhor forma e com o menor custo possível. A etapa do pré-tratamento da biomassa equivale a pelo menos 20% do custo total da produção. Cada pré-tratamento apresenta suas vantagens e desvantagens. Nesta revisão é analisada a viabilidade econômica de diferentes tipos de pré-tratamento. Conclui-se que os pré-tratamentos combinados mostram-se promissores por combinar as vantagens de dois ou mais métodos, reduzindo suas desvantagens individuais, e que a reciclagem de água e de energia no processo é essencial para redução do preço final do produto.

Palavras chaves: Biomassa; pré-tratamento; análise tecno-econômica; lignocelulose; etanol de segunda geração; AFEX; LHW; MESP.

ABSTRACT

The production of second generation fuels is already a reality. In Brazil, companies are already investing billions of reais in the production and sale of this new fuel. Therefore, the discussion is no longer about whether it is possible to extract fermentable carbohydrates from lignocellulosic biomass but about how to do it in the best way and at the lowest possible cost. The biomass pre-treatment step is equivalent to at least 20% of the total production cost. Each pretreatment has its advantages and disadvantages. In this review, the economic viability of different types of pretreatments is analyzed. It is concluded that the combined pre-treatments are promising for combining the advantages of two or more methods, reducing their individual disadvantages, and that the recycling of water and energy in the process is essential to reduce the final price of the product.

Keywords: Biomass; pre-treatment; techno-economics analysis; lignocellulose; second generation ethanol; AFEX; LHW; MESP.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura recalcitrante da biomassa lignocelulósica	04
Figura 2 – Representação das ligações de hidrogênio da celulose	05
Figura 3 – Representação esquemática da hemicelulose	05
Figura 4 – Representação esquemática da lignina de eucalipto	06
Figura 5 – Alterações estruturais do complexo celulose-hemicelulose-lignina determinadas pelo pré-tratamento	07
Figura 6 – Reator utilizado para o método AFEX.....	10
Figura 7 – Diagrama ilustrativo da conversão da biomassa da cana-de-açúcar em etanol de segunda geração, a partir do pré-tratamento de fluxo de água quente	12
Figura 8 – Sequência das três etapas de pré-tratamento até a produção final do etanol.....	13

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
2.1 OBJETIVO GERAL	2
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO	2
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	2
3.1 ANÁLISE ECONÔMICA.....	2
3.2 FORMAÇÃO DA PAREDE CELULAR VEGETAL.....	3
3.3 O PRÉ-TRATAMENTO.....	6
3.3.1 PRÉ-TRATAMENTOS FÍSICOS	7
3.3.2 PRÉ-TRATAMENTOS QUÍMICOS	8
3.3.3 PRÉ-TRATAMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS	8
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	14
5. DISCUSSÃO.....	15
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	16
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	16

1. INTRODUÇÃO

O combate ao aquecimento global cresce no cenário mundial, no qual diversos países, como o Brasil, que já incentivavam a produção de combustíveis renováveis sobre combustíveis fósseis, agora fazem a diferenciação na cadeia produtiva como um todo. O programa RenovaBio é um exemplo, uma vez que gera Créditos de Descarbonização comerciáveis, chamados CBios, de acordo com o volume de biocombustível comercializado, com o objetivo de reduzir a emissão de gases de efeito estufa (GEE) e ainda promover ganhos de eficiência na produção destes combustíveis (ROITMAN, 2019).

Enriquecendo esse cenário, têm-se o etanol de segunda geração (E2G) que, além de contribuir para a redução dos GEEs, aumenta a produção do etanol e, portanto, sua eficiência, sem aumentar a área de plantio (DE ALMEIDA LIMA, 2019).

No âmbito do Brasil, as maiores produtoras de etanol não ficam para trás. A GranBio, pioneira em E2G na usina de São Miguel dos Campos (AL), prevê dobrar sua produção para 60 milhões de litros até 2024 (SAMORA, 2022).

A Raízen, por sua vez, anunciou neste ano um investimento de aproximadamente R\$ 6 bilhões para a construção de mais cinco plantas voltadas para o E2G, para entrarem em operação até 2027. A empresa já conta com uma planta em operação em Piracicaba (SP) e outras três em construção. A previsão é que até 2037, sejam entregues 3,3 Bilhões de litros do combustível celulósico para a geração de uma receita aproximada de 3,3 Bilhões de Euros (FUCUCHIMA, 2022).

O etanol de segunda geração é denominado desta maneira, pois, ao contrário do etanol de primeira geração, produzido a partir da fermentação de materiais amiláceos ou de açúcares da cana-de-açúcar, é obtido através de biomassas lignocelulósicas, como a do bagaço e da palha da cana, e consiste em um processo dividido, basicamente, em cinco etapas: pré-tratamento, hidrólise enzimática, fermentação, separação de resíduos e, por fim, a destilação e purificação do etanol para sua finalidade específica (DE ALMEIDA LIMA, 2019).

A primeira etapa da produção é uma das mais importantes e tem impacto de, pelo menos, 20% no custo total da cadeia e possibilita que a celulose esteja disponível para ser hidrolisada e passível de fermentação. A parede celular vegetal tem alto nível de recalcitrância e não é facilmente degradada. A lignina é a principal

molécula que confere essa rigidez para a parede celular vegetal, entre outras funções importantes e necessárias para a planta.

Assim, é papel de um bom pré-tratamento promover a máxima remoção da lignina e, desta forma, liberar substratos com alto teor celulósico acessível e possibilitar o máximo de recuperação dos açúcares hemicelulósicos, além de gerar o mínimo de formação de produtos de degradação. Tudo isso, com o máximo de eficiência e, portanto, com maior redução de custos e menor gasto de energia possível.

Desta forma, existem inúmeros tipos de pré-tratamentos sendo desenvolvidos e este trabalho objetiva abordar alguns deles, juntamente com suas respectivas análises de viabilidade econômica.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho consiste em apresentar alguns dos pré-tratamentos da biomassa lignocelulósica mais promissores do mercado para a produção de etanol de segunda geração, juntamente com sua análise econômica.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

O presente estudo tem como objetivo específico dispor diferentes tipos de pré-tratamentos possíveis para a biomassa da cana-de-açúcar e suas características e como elas influenciam no custo final do etanol de segunda geração, dando foco aos tratamentos físico-químicos, a fim de proporcionar facilidade de acesso aos estudos sobre o tema para os próximos pesquisadores.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ANÁLISE ECONÔMICA

Os custos de um pré-tratamento são divididos em custos de capital e custos operacionais. Os custos de capital são os custos fixos de um processo, necessários para que o mesmos aconteça.

Devido às características de estrutura, o bagaço da cana-de-açúcar necessita de um reator contínuo mais caro do que o da palha de milho, madeira ou grama, por exemplo, pois é indicado que este contenha uma broca que garanta a estabilidade de seu fluxo. Por outro lado, por já ser coletado no processo de produção do açúcar, o bagaço da cana tem vantagem sobre a palha do milho quando se trata de área de manipulação e coleta (ARCHAMBAULT-LÉGER; LOSORDO; LYND, 2015).

A variação de custos dos pré-tratamentos está principalmente ligada aos custos operacionais, especialmente, ao consumo dos equipamentos, seja de água, energia ou vapor. Quando se trata de matéria-prima, a variação é menor, porém o valor de custo representa cerca de 60% da produção (CHENG, 2019).

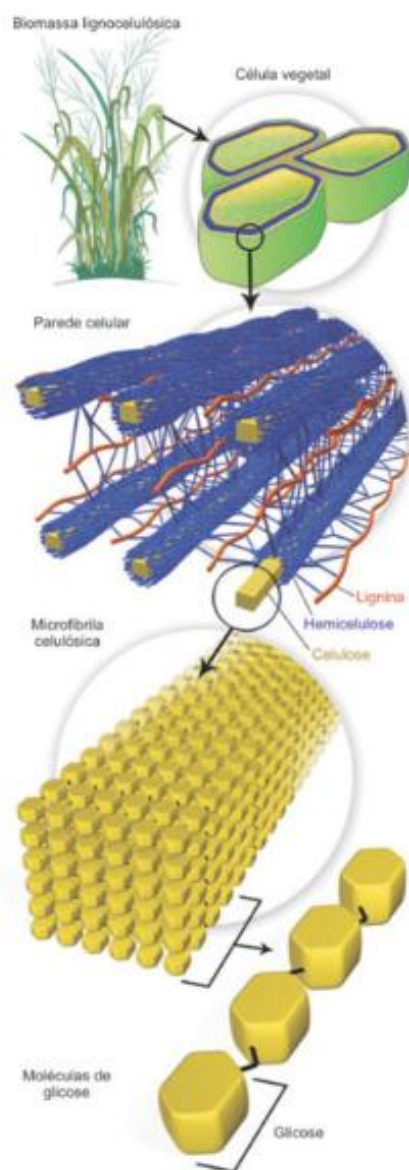
Estes fatores, agregados à eficiência do pré-tratamento no processo como um todo, ou seja, à produção de etanol por tonelada de biomassa utilizada, compõem o valor mínimo de venda de etanol (MESP, “*minimum ethanol selling price*”, em inglês). Portanto, mesmo se um pré-tratamento tiver baixo custo, porém baixo rendimento na produção de etanol, o mesmo pode ter seu MESP aumentado (ARCHAMBAULT-LÉGER; LOSORDO; LYND, 2015).

3.2 FORMAÇÃO DA PAREDE CELULAR VEGETAL

Para que seja possível acessar os carboidratos presentes nos resíduos da cana-de-açúcar, é necessário entender a estrutura da célula vegetal e, neste caso, principalmente da parede celular, local onde estão esses carboidratos. Sendo assim, a parede celular, que é composta pelo material lignocelulósico, é formada, basicamente, por três componentes: celulose, hemicelulose e lignina.

A celulose é agrupada em alinhamentos paralelos de seis a oito moléculas, formando a microfibrila celulósica, que fica envolta pela hemicelulose e pela lignina, demonstrada na Figura 1.

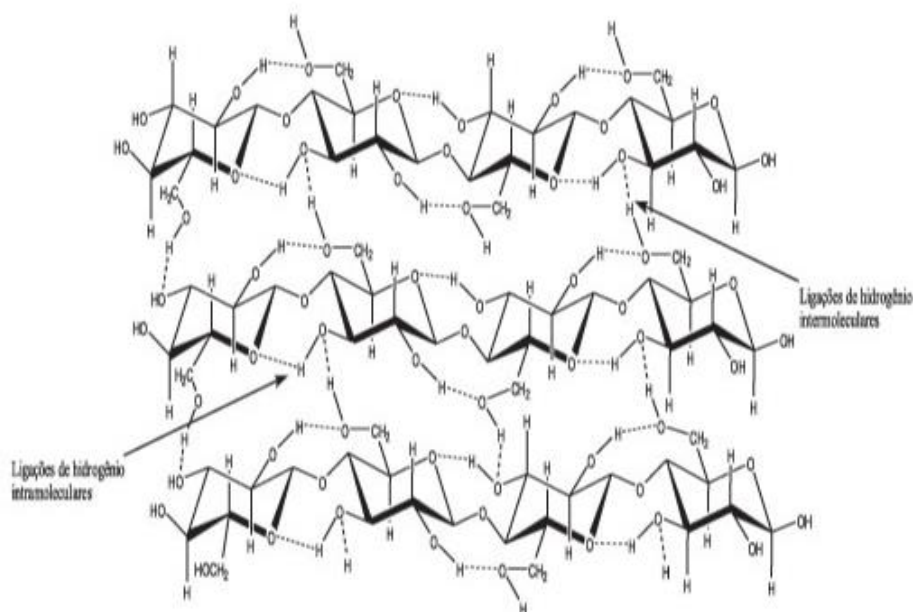
Figura 1- Estrutura recalcitrante da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Santos, Fernando A., et al. (2012, p.1007)

A celulose é a molécula mais abundante da célula vegetal, apresentando 40-44% da biomassa da palha da cana-de-açúcar e 32-48% da biomassa do bagaço. É um polímero composto por monômeros de glicose, ligadas entre si por ligações β -D (1 $\rightarrow$ 4) glicosídicas, que conferem uma cadeia longa e reta e por ligações de hidrogênio intramoleculares entre as hidroxilas, proporcionando a característica de resistência da celulose. Além disso, quando ocorrem as ligações intermoleculares há a eliminação de água para a formação das microfibrilas celulósicas, o que as tornam longas e resistentes.

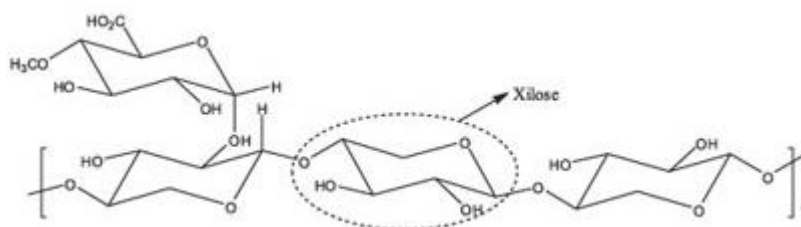
Figura 2 - Representação das ligações de hidrogênio da celulose.



Fonte: Santos, Fernando A., et al. (2012, p.1007)

A hemicelulose é um heteropolissacarídeo formada por moléculas de D-glicose, D-galactose, D-manose, D-xilose, L-arabinose, ácido D-glucurônico e ácido-4-O-metil-glucurônico (figura 3), formando ramificações que interagem com a celulose e garantem flexibilidade e estabilidade ao complexo. Esta compõe 30-32% da palha e 19-24% do bagaço e é mais suscetível à hidrólise ácida do que a celulose, por exemplo.

Figura 3 - Representação esquemática da hemicelulose.

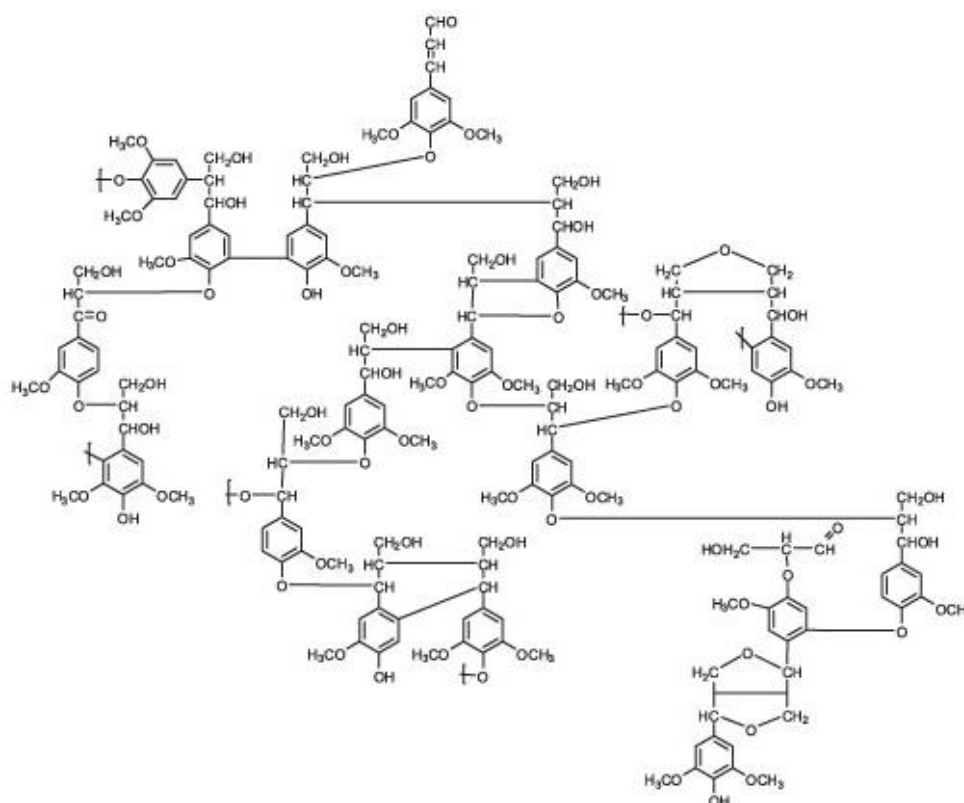


Fonte: Santos, Fernando A., et al. (2012, p.1005)

A lignina, que compõe cerca de 22-25% da biomassa palha e 23-32% do bagaço é um heteropolímero, de estrutura não homogênea composta por três unidades de fenilpropanos: álcool p-cumarílico, álcool sinapílico e álcool coferílico (figura 4). Sua organização e composição podem variar de acordo com a espécie

vegetal. E, quando a matéria lignocelulósica é submetida à hidrólise enzimática, a mesma pode capturar essas enzimas de maneira irreversível, agindo como uma barreira física, influenciando diretamente na quantidade de enzimas utilizadas na etapa da hidrólise, além de dificultar a reutilização destas (SANTOS, 2012).

Figura 4 – Representação esquemática da lignina de eucalipto

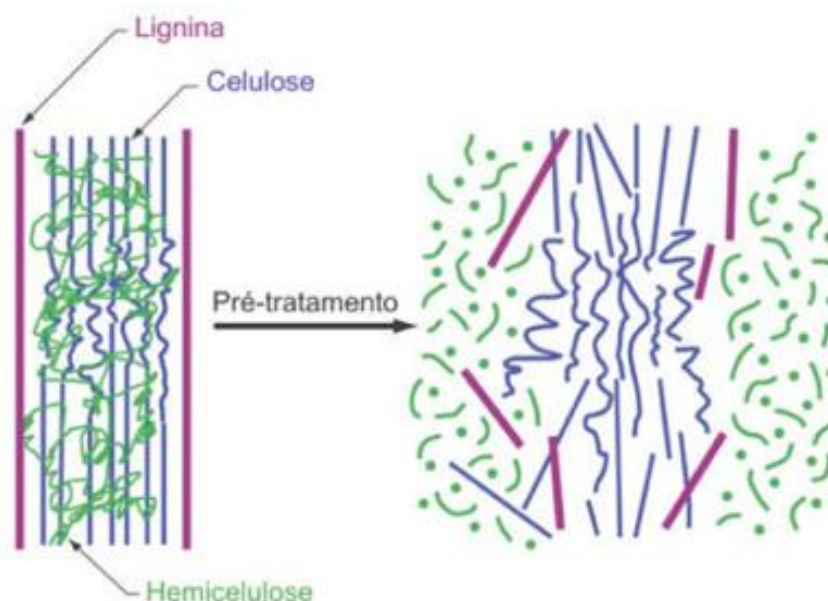


Fonte: Santos, Fernando A., et al. (2012, p.1006)

3.3 O PRÉ-TRATAMENTO

Para acessar os carboidratos fermentescíveis, faz-se necessária a separação dos componentes da parede celular que serão utilizados, ou seja, a ruptura do complexo celulose-hemicelulose-lignina, a partir do pré-tratamento (figura 5).

Figura 5 – Alterações estruturais do complexo celulose-hemicelulose-lignina determinadas pelo pré-tratamento.



Fonte: Santos, Fernando A., et al. (2012, p.1008)

O pré-tratamento tem o objetivo principal de melhorar a eficácia da próxima etapa, a hidrólise enzimática, de maneira a realizar a recuperação máxima dos carboidratos da biomassa, obter alta concentração de sólidos, evitar formação de subprodutos e reduzir os custos energéticos e operacionais. Um pré-tratamento também pode ser qualificado como mais e menos eficiente a partir de características como: o nível de separação da lignina da hemicelulose e da celulose, quanto os carboidratos se mantêm conservados após esse processo, a redução da cristalinidade da celulose e do seu grau de polimerização, que quanto menor, melhor (SANTOS, 2012).

Os diferentes pré-tratamentos existentes podem ser classificados em: químico, físico, elétrico, biológico ou combinado (BEHERA, et al., 2014).

3.3.1 PRÉ-TRATAMENTOS FÍSICOS

Os pré-tratamentos físicos atuam na redução de partículas da biomassa, aumentando o acesso à área de superfície e, assim, o tamanho dos poros da lignocelulose, além de reduzir o grau de polimerização e cristalinidade da celulose (HARMSEN et al., 2010).

Dentre os pré-tratamentos físicos mais comuns, temos a moagem e o esmerilhamento, que são extremamente eficientes para melhoria do acesso da enzima ao material, porém requerem altos gastos energéticos e não são os mais viáveis economicamente. (KARUNANITHY e MUTHUKUMARAPPAN, 2010).

3.3.2 PRÉ-TRATAMENTOS QUÍMICOS

O principal alvo do pré-tratamento químico é a separação dos componentes da biomassa, ou seja, a remoção da lignina e/ou da hemicelulose, além da redução da cristalinidade e do grau de polimerização da celulose, a fim de aumentar seu grau de digestibilidade. São classificados como pré-tratamentos químicos os pré-tratamentos à base de ácidos, à base de bases (ou pré-tratamentos alcalinos), os “pulping based”, comumente utilizados na indústria de papel, pré-tratamentos por agentes oxidativos e até sais (BEHERA et al., 2014).

O pré-tratamento à base de ácidos é um dos mais estudados e, dentro dessa classificação, há a utilização de ácidos orgânicos ou minerais. O mecanismo de atuação é na liberação de açúcares redutores, a partir da quebra das ligações covalentes da estrutura da lignocelulose. Dentre os mais utilizados, o ácido sulfúrico, o ácido nítrico e o ácido clorídrico (NIJU e SWATHIKA, 2019).

Os ácidos concentrados devem ser evitados devido à capacidade de corrosão dos equipamentos e, para serem economicamente viáveis, devem ser recuperados no processo (BEHERA et al., 2014).

Aqueles à base de ácidos diluídos fazem parte dos mais eficientes na redução de partículas, porém, apresentam algumas desvantagens, podem causar a perda de açúcares por degradação, a formação de inibidores da fermentação e, geralmente, necessitam de reguladores de pH. Tudo isso, aumenta o custo de produção (CHENG et al., 2019).

3.3.3 PRÉ-TRATAMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS

O pré-tratamento físico-químico é basicamente a combinação dos dois tratamentos citados acima, age, principalmente, na solubilização da hemicelulose e na alteração da estrutura da lignina, que melhora ainda mais a acessibilidade da enzima hidrolítica à celulose (BEHERA et al., 2014).

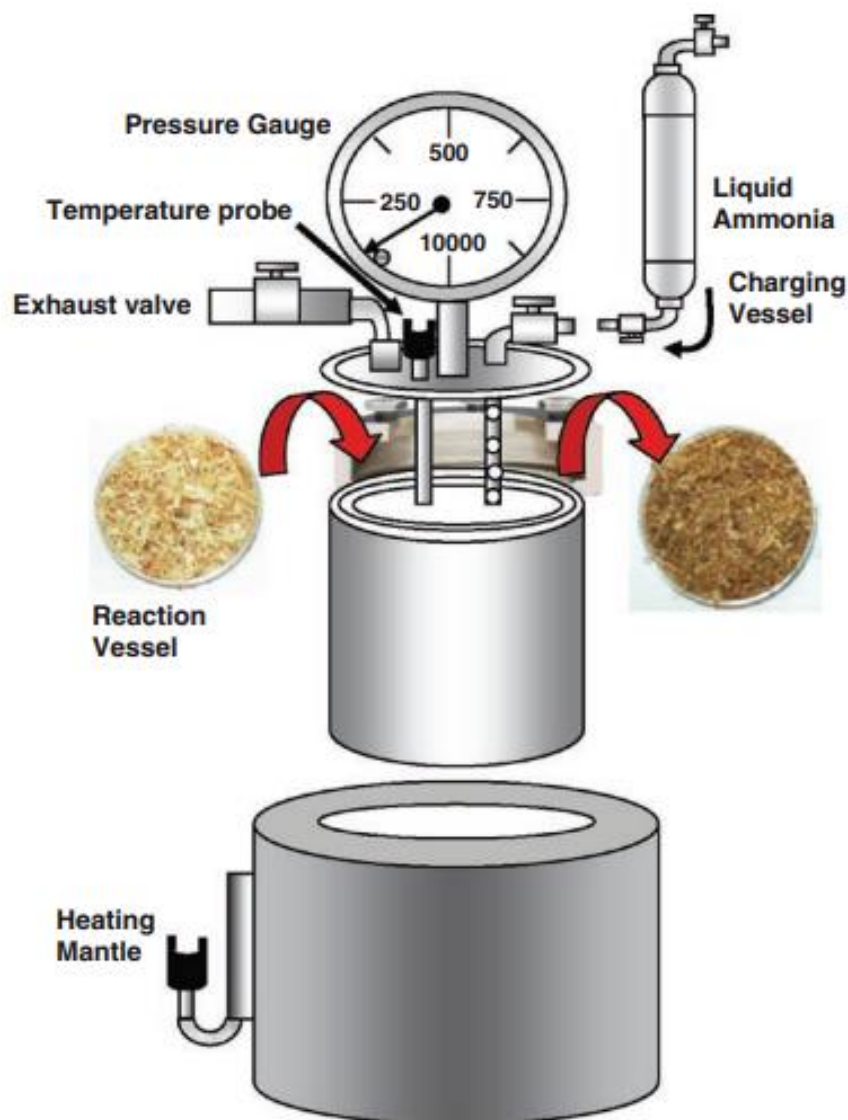
Alguns exemplos são os tratamentos por explosão a vapor, explosão com CO₂, com água quente líquida (em inglês, “*Liquid Hot Water*” ou LHW), que possuem vantagens de gerar poucos produtos de inibição e não necessita da recuperação de agentes catalisadores, porém gera baixa concentração de açúcares (da Silva et al., 2016) e o processo AFEX, “*Ammonia Fiber Explosion*”, que retira os grupos acetil da hemicelulose e promove a descristalização da celulose e também pouco ou nenhum produto de inibição (SOBRINHO CHEMMÉS et al, 2013).

3.3.3.1 EXPANSÃO DE FIBRA DE AMÔNIA (AFEX)

De acordo com Rabemanolontsoa e Saka (2016), um dos pontos positivos do pré-tratamento à base de álcali é baixa formação de inibidores do processo de fermentação como HMF, furfural e compostos fenólicos, porém torna-se um processo lento por ser operado em baixas temperaturas. Desta forma, surge o método AFEX, marca registrada pelo Instituto de Biotecnologia de Michigan (MBI), quando se adiciona pressão ao tratamento alcalino, entrando na categoria dos pré-tratamentos físico-químicos. Este tem os mesmos benefícios do pré-tratamento alcalino comum: baixa perda de açúcares, realiza a descristalização da celulose e despolimerização parcial de hemicelulose, realiza a quebra das ligações intra e intermoleculares da lignina, juntamente com a remoção do grupo acetil da molécula da hemicelulose, porém realizado em menos tempo. No entanto, sua desvantagem é a redução de seu rendimento, conforme aumenta-se a percentagem de lignina da biomassa a ser tratada (RABEMANOLONTSOA e SAKA, 2016).

O processo ocorre num reator de alta pressão, onde se adiciona a biomassa já moída ao mesmo tempo em que se adiciona a amônia pura aos poucos. Aumenta-se a temperatura até o nível desejado e mantém-se por aproximadamente 5 minutos. Após, abre-se a válvula de escape e a pressão é subitamente reduzida, o que faz com que a amônia evapore instantaneamente, causando descompressão da biomassa e rompimento das fibras, como mostra a figura 6. Ao fim do processo, a amônia pode ser recuperada em quase sua totalidade e reutilizada (BALAN et al. 2009).

Figura 6 – Reator utilizado para o método AFEX.



Fonte: Balan et al. (2009, p. 65)

Da Silva et al. (2016) obtiveram o melhor valor de \$1,80/L de MESP para o pré-tratamento sobre a biomassa da palha de milho à 90°C e 5 bar, que apresenta 17,8% de lignina, 5,7% e 9,7% a menos do que a palha e o bagaço da cana-de-açúcar, respectivamente.

Segundo Mokomele et al. (2018), os índices de amônia, a temperatura e a quantidade de água utilizados no processo tiveram impacto significativo na liberação de açúcares fermentescíveis pela hidrólise pós AFEX, dado que quanto maior a temperatura e proporção de amônia, maior a quantidade de monômeros liberados. Porém, quanto mais amônia utilizada, maior os gastos com a matéria prima e com recuperação desta.

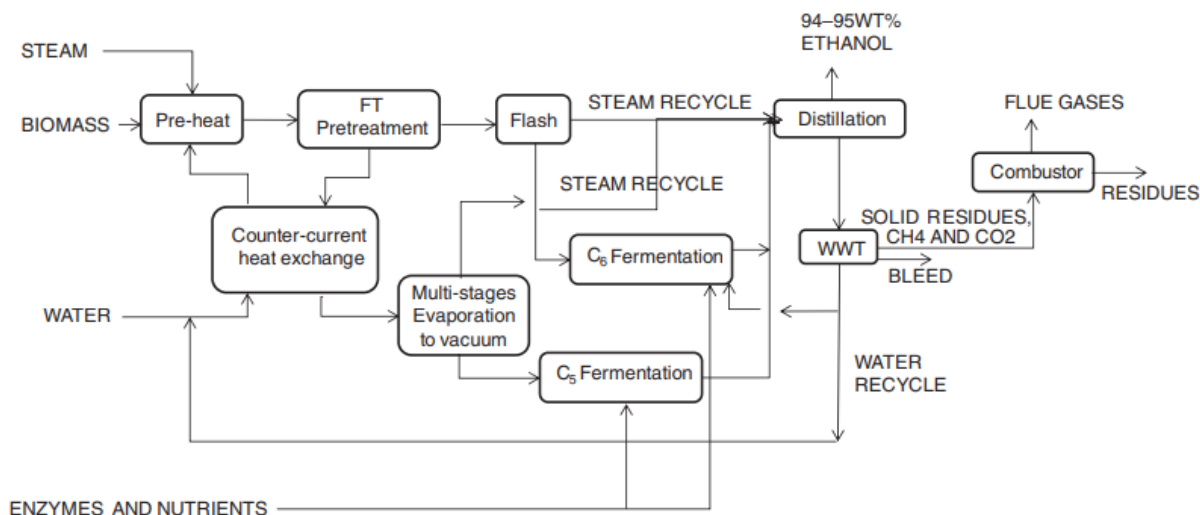
O estudo também mostra que quanto maior a umidade da biomassa, maior quantidade de amônia é necessária. Além disso, a palha apresenta umidade menor do que a do bagaço e, portanto, a utilização da mistura das duas matérias torna-se ideal para o rendimento. Os autores concluem que o método AFEX é mais eficiente que o método por explosão a vapor, com um rendimento de 249 e 256 Kg de etanol por tonelada de biomassa seca bruta de bagaço e palha de cana-de-açúcar, respectivamente, ou seja, com rendimento de aproximadamente 25% (MOKOMELE et al., 2018).

3.3.3.2 FLUXO DE ÁGUA QUENTE

Na tentativa de melhorar o tradicional método de pré-tratamento por água quente ou LHW, Archambault-Léger et al. (2014) realizaram um estudo de análise econômica do pré-tratamento por fluxo de água quente ou *hot water flow-through (FT)*, em inglês, a partir da biomassa do bagaço da cana-de-açúcar e de outros resíduos encontrados da produção.

O pré-tratamento foi feito da seguinte forma: a biomassa segue para o reator, juntamente com a água já pré-aquecida, assim é inserido vapor para aumentar a pressão e fazer com que a água continue em sua forma líquida para a fase do pré-tratamento de fluxo de água, onde a 210°C a água passa pela biomassa e 95% da xilana se converte em xilose e oligômeros de xilose, 50% da lignina é solubilizada e 4,5% da xilose se converte em produtos de degradação. A água da lavagem que passou pela biomassa e contém sólidos solúveis é reutilizada para aquecer a água pré-aquecida do início do tratamento, por troca de calor em contracorrente e, em seguida, passa por uma evaporação a vácuo para a liberação dos sólidos solubilizados que vão para o tanque de fermentação, como mostra a figura 7. A biomassa do fluxo vai para o tanque *flash*, que pela diminuição de pressão do líquido condensado presente na biomassa, reduz sua umidade de 50% para 43% e o vapor produzido é utilizado no momento da destilação. Tanto a biomassa do *flash*, quanto os sólidos da água da lavagem seguem para tanques distintos onde há a adição de nutrientes e enzimas para melhora da hidrólise e seguinte fermentação. A reciclagem da água e a biocombustão dos resíduos sólidos restantes são essenciais para redução do custo do processo (ARCHAMBAULT-LÉGER et al., 2014).

Figura 7 - Diagrama ilustrativo da conversão da biomassa da cana-de-açúcar em etanol de segunda geração, a partir do pré-tratamento de fluxo de água quente.



Fonte: Archambault-Léger, V., Losordo, Z., & Lynd, L. R. (2015, p. 03)

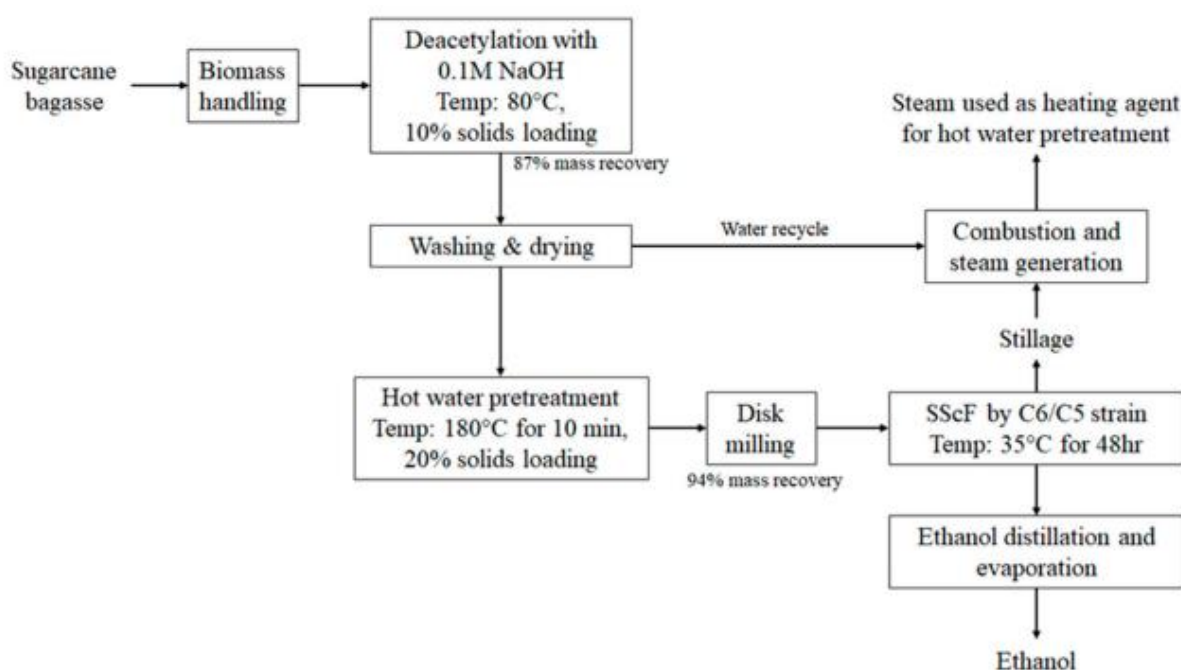
Archambault-Léger et al. (2014) afirmam que o aquecimento integrado do pré-tratamento pode ser utilizado, tanto na planta do etanol de segunda geração, quanto na de primeira geração e ainda sobra energia de biocombustão para exportação. E, concluem que o pré-tratamento de fluxo de água tem melhor rendimento e menor MESP comparado aos pré-tratamentos por ácido diluído e explosão à vapor. Sendo o rendimento de até 319 L/Ton de biomassa bruta e seca, ou seja, 251,69 Kg/Ton, o que corresponde a 25%, aproximadamente. O menor valor de MESP chegou a \$0,82/L, enquanto o de ácido diluído está entre \$1,01-1,19/L e o de explosão à vapor vai de \$0,86-1,18/L (2014).

3.3.3.3 SEQUÊNCIA DE DESACETILAÇÃO, ÁGUA QUENTE E REFINADOR DE DISCOS

O rendimento de açúcares do pré-tratamento por água quente pode ser significativamente aumentado com a adição da uma etapa, onde a biomassa passe por um refinador de disco, no entanto, esta adição isolada pode inflar, de maneira significativa, os custos de capital. Porém, para obterem uma análise econômica consistente sobre o assunto, Cheng et al. (2019) realizaram um estudo da combinação destes pré-tratamentos unidos a uma terceira etapa de desacetilação alcalina.

O experimento de Cheng et al. (2019) foi realizado utilizando enzimas de produção local e com o processo de sacarificação e co-fermentação simultâneas (SScF, em inglês). O pré-tratamento se inicia com o bagaço da cana já triturado, em 2 mm de espessura, para que facilite a liberação dos açúcares desde então. As impurezas são removidas por separação magnética e a biomassa é levada ao tanque de mistura contendo 0,1M de NaOH (Hidróxido de Sódio) a 80°C por 3 horas, onde ocorre a desacetilação. Em seguida, a biomassa é lavada e centrifugada para seguir para a etapa do pré-tratamento de água quente líquida (LHW), aquecida por vapor, no reator a 180°C, por 10 minutos, com 20% de teor de sólidos. Após o LHW, a biomassa segue para o refinador de discos, onde 94% da massa é recuperada e passa para a etapa de SScF por 48 horas. Ao término, ocorre a destilação do etanol, como mostra a figura 8.

Figura 8 - Sequência das três etapas de pré-tratamento até a produção final do etanol



Fonte: Cheng, M. H., Wang, Z., Dien, B. S., Patricia, J. W., & Slininger, V. S. (2019, p. 03)

No processo, tanto a água da lavagem quanto a vinhaça resultante da fermentação são reutilizadas na geração de vapor para o aquecimento da água da etapa de LHW. O estudo conclui que o investimento na recuperação da energia do aquecimento do vapor e a redução de custos com as enzimas, são essenciais para a redução dos custos de produção do etanol.

Outro fator relevante foi a análise econômica da etapa SScF tanto com 10%, quanto com 16% de teor de sólidos. E verificou-se que, apesar do cenário com menor teor de sólidos ter resultado num maior rendimento de etanol, o cenário com maior teores de sólidos apresentou uma redução de até 15% dos custos operacionais totais, resultando num menor MESP de \$4,52/gal, o equivalente a, aproximadamente, \$1,20/L (2019) e rendimento de 0,3g de etanol/g de biomassa pré tratada, considerando a recuperação aproximada da biomassa de 81,78% nas duas etapas de pré-tratamento, tem-se um rendimento aproximado de 24% na produção do etanol a partir da biomassa bruta Cheng et al. (2019).

3.3.3.4 PRÉ-TRATAMENTOS BIOLÓGICOS

O processo biológico é caracterizado, principalmente, pela utilização de fungos produtores de enzimas capazes de digerir a lignocelulose. Este tipo de pré-tratamento não gera compostos tóxicos, necessita de pouca energia e tem alto rendimento. Porém, por depender do crescimento biológico, é um processo lento que necessita de uma grande área de produção, além de controle constante do meio do reator, para que esteja em condições ótimas de crescimento (BEHERA, 2014).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho trata-se de uma revisão bibliográfica. A base de dados utilizada foi o Google Scholar e mais de 80 artigos científicos sobre o tema foram revisados, sendo 19 destes utilizados para a escrita desta tese. Utilizou-se um filtro de data mínima de 2012 para artigos relacionados aos pré-tratamentos.

Dentre as escolhas dos pré-tratamentos a serem aprofundados, optou-se pelos mais recentes e que geram menos inibidores para o processo de fermentação.

As palavras-chaves utilizadas para seleção dos artigos foram: *pretreatment; techno-economic analysis; sugarcane bagasse; bioethanol; biomass; lignocellulosic pretreatment; AFEX; LHW; second generation etanol; acid diluted pretreatment; alkali pretreatment; Steam Explosion; cellulosic etanol; economic study; lignina; xylose e cellulose*.

5. DISCUSSÃO

De modo geral, foi possível observar vantagens e desvantagens em cada metodologia, como por exemplo, os tratamentos físicos, em sua maioria, são ótimos para redução de partículas, porém, apresentam altos gastos energéticos (KARUNANITHY e MUTHUKUMARAPPAN, 2010).

O pré-tratamento químico à base de ácido diluído é eficiente na liberação de açúcares, mas apresenta inibidores de fermentação como subprodutos (CHENG et al., 2019), seu MESP varia entre \$1,45/L e \$1,71/L (ARCHAMBAULT-LÉGER et al., 2015), ao aplicar-se a inflação da Taxa de Variação de Custos de planta de Engenharia Química (CEPCI, *Chemical Engineering Plant Cost Index*) para o ano de 2022.

Ao analisar os pré-tratamentos físico-químicos, verifica-se que o AFEX combina os benefícios do tratamento alcalino, que não gera formação de inibidores e apresenta baixas perdas de açúcares com a eficiência do tratamento físico de alta pressão. Contudo, os estudos demonstram sua maior eficiência quando utilizada em biomassas com menor índice de lignina, como é o caso da palha de milho, que obteve um MESP corresponde a \$2,76/L aplicando o CEPCI. Seu rendimento de etanol sobre a biomassa da cana-de-açúcar seca foi medido a 25% (MOKOMELE et al., 2018).

O pré-tratamento FT apresenta aquecimento integrado essencial, que reduz os custos finais e apresenta um rendimento de 25% na produção de etanol sobre a biomassa seca e bruta e um MESP que chega a \$1,18/L (ARCHAMBAULT-LÉGER et al., 2015), aplicando o CEPCI.

Por fim, o pré-tratamento que combina a sequência de desacetilação por meio de pré-tratamento à base de álcali, seguida por LHW e depois passa por um refinador de discos, além de utilizar a sacarificação e co-fermentação simultâneas ao final do processo também utilizou meios de recuperação da energia de aquecimento. Trouxe um rendimento aproximado de 24% de etanol sobre a biomassa bruta e menor valor MESP \$1,64/L (CHENG et al., 2019), simulando a inflação pelo CEPCI.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os pré-tratamentos combinados mostram-se cada vez mais promissores pois unem as vantagens e reduzem as desvantagens dos pré-tratamentos simples isolados. A revisão realizada neste trabalho possibilita afirmar que existem inúmeros fatores que podem contribuir para a redução do custo final do etanol de segunda geração e aumento de sua eficiência e esses variam de acordo com cada tipo de pré-tratamento, como: a origem da biomassa, o teor de umidade ou de sólidos dele antes e depois do processo e como são seguidas as próximas etapas de sacarificação e fermentação. É possível concluir, também, que etapas como a reciclagem da água e a combustão de resíduos para geração de calor são essenciais para redução de custos operacionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARCHAMBAULT-LÉGER, Véronique; LOSORDO, Zachary; LYND, Lee R. **Energy, sugar dilution, and economic analysis of hot water flow-through pre-treatment for producing biofuel from sugarcane residues**. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, v. 9, n. 1, p. 95-108, 2015.

BALAN, Venkatesh et al. **Lignocellulosic biomass pretreatment using AFEX**. Biofuels, p. 61-77, 2009.

BEHERA, Shuvashish et al. **Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass**. Renewable and sustainable energy reviews, v. 36, p. 91-106, 2014.

CHENG, Ming-Hsun et al. **Economic analysis of cellulosic ethanol production from sugarcane bagasse using a sequential deacetylation, hot water and disk-refining pretreatment**. Processes, v. 7, n. 10, p. 642, 2019.

DA SILVA, André Rodrigues Gurgel; ORTEGA, Carlo Edgar Torres; RONG, Ben-Guang. **Techno-economic analysis of different pretreatment processes for lignocellulosic-based bioethanol production**. Bioresource Technology, v. 218, p. 561-570, 2016.

DE ALMEIDA LIMA, Urgel. **Biotecnologia Industrial-Vol. 3: Processos fermentados e enzimáticos**. Editora Blucher, 2019.

SAMORA, R. **GranBio prevê dobrar capacidade de etanol 2G em AL, avalia combustível de aviação**. Disponível em: <<https://istoe.com.br/granbio-preve-dobrar-capacidade/>>. Acesso em: 25 set. 2022.

HARMSSEN, Paulien FH et al. **Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass**, 2010.

KARUNANITHY, Chinnadurai; MUTHUKUMARAPPAN, Kasiviswanathan. **Influence of extruder temperature and screw speed on pretreatment of corn stover while varying enzymes and their ratios**. Applied biochemistry and biotechnology, v. 162, n. 1, p. 264-279, 2010.

MOKOMELE, Thapelo et al. **Ethanol production potential from AFEX™ and steam-exploded sugarcane residues for sugarcane biorefineries**. Biotechnology for biofuels, v. 11, n. 1, p. 1-21, 2018.

NIJU, S.; SWATHIKA, M. **Delignification of sugarcane bagasse using pretreatment strategies for bioethanol production**. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, v. 20, p. 101263, 2019.

RABEMANOLONTSOA, Harifara; SAKA, Shiro. **Various pretreatments of lignocellulosics**. Bioresource technology, v. 199, p. 83-91, 2016.

FUCUCHIMA, L. **Raízen acerta venda de etanol 2G à Shell e investirá R\$6 bi em 5 novas plantas**. Disponível em: <<https://noticias.uol.com.br/ultimas-noticias/reuters/2022/11/07/raizen-fecha-contrato-para-venda-de-etanol-2g-a-shell-a-partir-de-5-novas-plantas.htm>>. Acesso em: 24 nov. 2022.

ROITMAN, Tamar. **Programas internacionais de incentivo aos biocombustíveis e o RenovaBio**. 2019.

SANTOS, Fernando A. et al. **Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol**. Química nova, v. 35, p. 1004-1010, 2012.

SOBRINHO CHEMMÉS, Camila et al. **Estudo de métodos físico-químicos no pré-tratamento de resíduos lignocelulósicos para produção de etanol de segunda geração**. Seminário Estudantil de Produção Acadêmica, v. 12, n. 1, 2013.