

# Produção de álcool combustível a partir de carboidratos

Cristina Maria Monteiro Machado<sup>1</sup>  
Frederique Rosa e Abreu<sup>2</sup>

**Resumo:** Desde os primeiros momentos da indústria automobilística, o álcool tem sido considerado como um combustível viável. De fato, o primeiro modelo desenvolvido por Henry Ford tinha seu motor adaptado para funcionar tanto com álcool como gasolina. Entretanto, como a gasolina tornou-se mais barata e disponível que o álcool, este combustível deixou de ser considerado prioridade até as crises econômica de 1929 e do petróleo dos anos de 1970. Assim, inicialmente a produção de etanol foi justificada por aspectos políticos. Atualmente, a ênfase em redução da poluição e limitação do aquecimento global também têm sido fortes motivações para a continuidade de produção e uso desse combustível renovável. Embora no Brasil o uso de cana-de-açúcar para produção de álcool seja muito bem-sucedido, outras matérias-primas devem ser consideradas futuramente, seja para possibilitar a produção em regiões sem vocação agrícola para aquela cultura, seja para inclusão de pequenos produtores usando materiais amiláceos como mandioca e batata-doce, ou com a utilização de materiais lignocelulósicos quando esta tornar-se uma realidade. Dessa forma, este trabalho fala de aspectos técnicos da produção de etanol a partir de carboidratos, considerando as principais vantagens, dificuldades e inovações técnicas em seu uso.

**Palavras-chave:** álcool, produção, combustíveis renováveis, carboidratos

**Abstract:** Since the beginning of automobilist industry, ethanol has been considered as a viable fuel. In fact, Henry Ford developed his motor adapted for functioning with alcohol and gasoline. However, as gasoline became cheaper and more available than alcohol, this fuel weren't considered as viable until the economic and petroleum crisis of 1929 and 1970's, respectively. Thus, initially, political aspects justified the ethanol production. Now, the emphasis is on reducing pollution and limiting the global warming. Although in Brazil the sugar cane use for ethanol producing is very successful, other raw materials should be considered in the future, for enabling its production in regions without agricultural vocation for that culture, or inclusion of small farmers using amilaceous products as cassava and sweetpotato, or, with the utilization of lignocellulosic materials when it becomes a commercial reality. Therefore this paper treats of the technical aspects of fuel-alcohol production using carbohydrates, considering the main advantages, difficulties and technical innovations in their use.

**Key-words:** ethanol, manufacture, renewable fuels, carbohydrates

## Introdução

O álcool etílico (etanol) é caracterizado como um líquido incolor, de odor ardente, facilmente inflamável, de chama azulada, e muito

higroscópico. No estado desidratado é perfeitamente solúvel em diversas substâncias orgânicas ou minerais, como ésteres, carburantes, acetonas, etc. Sua solubilidade diminui com o aumento da presença de água. Em uma mistura com água, o

<sup>1</sup> Doutora em Processos Biotecnológicos, pesquisadora da Embrapa Hortaliças, Rod. BR 060 Km 09, CP 218, 70359-970, Brasília, DF, cristina@cnpq.embrapa.br.

<sup>2</sup> Doutor em Química, coordenador-geral de Agroenergia, Ministério da Agricultura, Pecuária, e Abastecimento, frederique@agricultura.gov.br.

álcool tem ponto de congelamento mais baixo do que a mesma.

O etanol é um excelente combustível automotivo: apresenta um índice de octanagem superior ao da gasolina e tem uma pressão de vapor inferior, resultando em menores emissões evaporativas. A combustão no ar é inferior à da gasolina, o que reduz o número e a severidade de fogo nos veículos. O etanol anidro tem poder calorífico inferior e superior de 21,2 e 23,4 megajoule por litro, respectivamente, contra 30,1 e 34,9 megajoule por litro da gasolina.

As propriedades do etanol como combustível levaram ao desenvolvimento de motores a álcool e motores para a mistura álcool-gasolina no Brasil. Até 1988, os desenvolvimentos foram realizados pela indústria automobilística (GM, Ford, Volkswagen, Fiat) para sistemas carburados; atualmente, encontram-se disponíveis para todos os motores sistemas com injeção eletrônica, e mais recentemente, bicombustíveis.

No Brasil, o etanol combustível é utilizado de duas maneiras: o álcool anidro e o álcool hidratado. O anidro possui menos água em sua composição, sendo mais adequado para a mistura carburante com a gasolina. A adição do álcool carburante à gasolina eleva em 2% o volume métrico consumido. Assim, para cada 100 L de gasolina misturada existirá uma proporção de 81,6 L de gasolina e 20,4 L de álcool anidro. Assim, 20,4 L de álcool anidro podem poupar 18,4 L de gasolina. O Brasil foi o primeiro país a eliminar totalmente o chumbo tetraetila de sua matriz de combustíveis em 1992, embora, desde 1989, cerca de 99% do petróleo refinado no País já não usasse esse aditivo. Essa conquista deu-se graças ao uso do álcool como aditivo à gasolina. Adicionado à gasolina, o álcool anidro confere-lhe poder antidetonante, tendo em vista sua elevada octanagem. Assim, revela-se um bom substituto ao chumbo tetraetila ou MTBE, possibilitando a eliminação dos efeitos danosos provocados por esses compostos ao meio ambiente.

O álcool hidratado é adequado para os veículos movidos exclusivamente à álcool ou aos bicombustíveis. Por sofrer um menor número de

operações produtivas, o álcool hidratado é, em média, 4,5% mais barato do que o álcool anidro. O rendimento motor do álcool hidratado é de 20% a 27% menor do que a gasolina. Isso significa que para cada quilômetro rodado com gasolina requer-se um consumo volumétrico de álcool com essa proporção. Para compensar esse diferencial, atualmente, o preço do álcool é 21,4 % menor do que a gasolina. As principais propriedades da gasolina e do álcool estão indicadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Propriedades e características dos combustíveis.

	Gasolina	Etanol
Calor específico (kJ/kg)	34.900	26.700
Número de octano (RON/MON) <sup>(1)</sup>	91/80	109/98
Calor latente de vaporização (kJ/kg)	376 ~ 502	903
Temperatura de ignição (°C)	220	420
Razão estequiométrica Ar/Combustível	14,5	9

<sup>(1)</sup> Research Octane Number (RON); Motor Octane Number (MON)  
Fonte: Goldemberg e Macedo (1994).

## Histórico

Desde os primeiros momentos da indústria automobilística, o álcool tem sido considerado como um combustível viável. De fato, o primeiro modelo desenvolvido por Henry Ford tinha seu motor adaptado para funcionar tanto com álcool quanto com gasolina. Em 1917, Alexander Graham Bell já proclamava os benefícios do álcool como combustível em um artigo publicado na National Geographic. O inventor cita a grande quantidade de matérias-primas passíveis para a produção de álcool, incluindo “serragem, sabugo de milho, e a maior parte dos vegetais, até mesmo sementes... os resíduos de nossas fazendas... e mesmo o lixo urbano”.

Entretanto, como a gasolina tornou-se mais barata e disponível que o etanol, esse combustível deixou de ser considerado. Porém, em 1929, a grande crise internacional colocou em xeque as economias de todos os países e, no Brasil, fal-

tavam divisas para a aquisição de combustível líquido. A primeira destilaria de álcool anidro foi instalada, e o governo federal, em 1931, estabeleceu a obrigatoriedade da mistura de 5% de etanol à gasolina (Decreto nº 19.717), como medida de economia na importação de combustível e para amparar a lavoura canavieira. Também nessa época, pelos mesmos motivos, o álcool passou a participar em uma fração do mercado de combustíveis em outros países, como Estados Unidos, Alemanha, Nova Zelândia e França.

O Programa Nacional do Álcool, o Proálcool, foi criado em 1975, 2 anos depois da conclusão da guerra árabe-israelense, quando, no espaço de 1 ano, os preços do petróleo mais do que triplicaram, trazendo um forte impacto sobre a Balança Comercial brasileira. Em face desse contexto, o governo federal lançou uma ampla política de superação do chamado “gargalo energético”, na qual se incluiu o Proálcool. A Comissão Nacional do Álcool (Cenal), em meados dos anos 70, elencou os cinco objetivos básicos do Proálcool:

- Economia de divisas mediante a redução da importação do petróleo para a produção da gasolina e de matérias-primas.
- Redução das disparidades regionais de renda mediante o alargamento da produção para diferentes regiões do Brasil com baixo nível de ocupação produtiva. Nesse item, previa-se a produção de álcool de mandioca o que, de certo modo, democratizaria o programa, visto que essa raiz é produzida majoritariamente por pequenos produtores.
- Redução das disparidades individuais de renda por meio da maior ocupação da mão-de-obra no setor agrícola em uma atividade que pagaria salários mais elevados que a média do setor agrícola.
- Crescimento da renda interna com uma ocupação mais intensiva da terra e da mão-de-obra até então vistas como ociosas.
- Expansão da indústria de bens de capital (tratores, máquinas agrícolas, fábricas produtoras e construtoras de destilarias, indústria química,

etc.) mediante a elevação da demanda do setor alcooleiro.

Pode-se ver, portanto, que na origem do Proálcool havia um conjunto de objetivos de ordem social articulado com as metas econômicas mais imediatas, como a redução do consumo do petróleo e a superação do colapso energético, por exemplo. Por sua vez, quando da primeira fase do Proálcool não foi mencionado nenhum objetivo ambiental, que somente viria a ganhar relevância anos mais tarde.

Outro aspecto que merece destaque é que o Proálcool, em sua primeira fase, previa a produção de álcool derivado de outros produtos vegetais, no caso a partir da mandioca, produto que no Brasil é cultivado em sua maioria por pequenos produtores. O uso dessa raiz viabilizaria a construção de destilarias menores capazes de propiciar uma auto-suficiência energética no transporte no meio rural. Seis usinas de álcool de mandioca chegaram a ser construídas no Brasil, na década de 1980, com financiamento público e incentivos fiscais. Porém, foram instaladas em regiões não tradicionais, ou em fim de ciclo do pólo mandioqueiro, o que fez com que o empreendimento se tornasse inviável e a idéia fosse abandonada.

Trinta anos depois do início do Proálcool, o Brasil vive agora uma nova expansão dos canaviais com o objetivo de oferecer, em grande escala, o combustível alternativo. O plantio avança além das áreas tradicionais, do interior paulista e do Nordeste, e espalha-se pelo Cerrado. A tecnologia dos motores flex fuel veio dar novo fôlego ao consumo interno de álcool. O carro que pode ser movido a gasolina, álcool ou com uma mistura dos dois combustíveis foi introduzido no País em março de 2003 e conquistou rapidamente o consumidor. A velocidade de aceitação pelos consumidores dos carros bicombustíveis, ou flex fuel, foi muito mais rápida do que a indústria automobilística esperava. As vendas desses veículos já superaram as dos automóveis movidos a gasolina. Os bicombustíveis representaram 49,5% do total de automóveis e comerciais leves vendidos no mês, enquanto a participação dos movidos a

gasolina ficou em 43,3%, segundo a Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (Anfavea). A preferência do mercado levou a Câmara Setorial de Açúcar e do Alcool, órgão ligado ao governo, a rever suas projeções e indicar que a participação da nova tecnologia deverá atingir 75% dos carros vendidos em 2006.

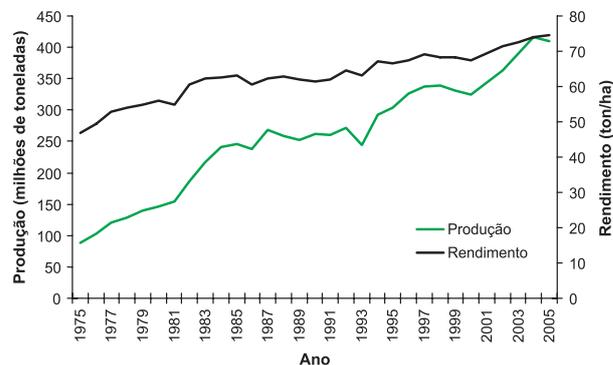
## Aspectos ambientais e econômicos

A principal vantagem do etanol em relação à gasolina é ser renovável e, em princípio, um combustível completamente sustentável e menos poluente. O ponto mais importante é que o CO<sub>2</sub> liberado pela combustão do etanol foi recém-fixado pelas plantas, que são sua matéria-prima, de forma que se pode considerar que não há contribuição líquida ao aquecimento global. Entretanto, há requerimento de energia (em sua maior parte proveniente de combustíveis fósseis) em todas as etapas do processo, incluindo produção (plantio, fertilização, colheita) da matéria-prima, fermentação para transformação em etanol e destilação. No Brasil, com o bagaço da cana sendo utilizado como combustível, a geração de energia pelo etanol produzido excede à energia gasta em um fator de até duas vezes.

As críticas iniciais à produção de etanol no Brasil eram concernentes à baixa eficiência e problemas ambientais em virtude da cultura da cana-de-açúcar. Quanto ao primeiro aspecto, com os avanços das pesquisas, a produção de etanol no Brasil tem crescido a uma taxa de aproximadamente 4% ao ano (Fig. 1) e os custos têm sido reduzidos em cerca de 3% ao ano desde a introdução do Próalcool, em razão das melhores variedades de cana desenvolvidas, técnicas mais adequadas de manejo e melhoria no processo industrial de fermentação, extração e destilação.

Em relação a problemas ambientais em função da agricultura intensiva, pode-se considerar que, com o tempo, a produção de cana no Brasil se tornou um exemplo importante de agricultura sustentável, em especial no Estado de São Paulo: é a atividade agrícola que apresenta um dos mais baixos índices mundiais de erosão de solos, e apre-

senta também um dos mais baixos índices mundiais de uso de defensivos e insumos químicos, realizando controle biológico de pragas e fertirrigação do solo com os resíduos do processamento industrial da cana. O uso de pesticidas e herbicidas é relativamente baixo, em função dos programas de controle biológico. O uso de doses específicas desses insumos para cada local, a prática de deixar cobertura de palha em locais adequados e técnicas derivadas dos cultivos “orgânicos” poderão melhorar ainda mais esse quadro. O uso de fertilizantes minerais é menor que nas culturas de milho e soja, e o melhor gerenciamento do resíduo praticado hoje de resíduos (torta de filtro, vinhoto e alguma palha) pode levar ainda a uma substancial redução. Na proteção de solos e águas, os problemas iniciais são atenuados pelo crescimento rápido da cultura, pelo uso de culturas de rotação e por vários cortes. O consumo de água in natura para o cultivo da cana praticamente não é utilizado; a água é suprida, basicamente, pelos vários efluentes gerados no processo produtivo (tratados ou não), e em função da precipitação das chuvas. Ainda assim, é necessário aumentar a implantação de proteção a áreas de reserva permanente e adotar técnicas (conhecidas) para a redução da captação de água para uso na indústria sucroalcooleira. A poluição provocada pelas usinas diminuiu drasticamente desde que se passou a aproveitar o bagaço da cana como combustível, e o vinhoto e a torta de filtro como fertilizante, evoluindo ambos da categoria de resíduos à de valiosos insumos.



**Fig. 1.** Evolução da produção e rendimento da cana-de-açúcar nos últimos 30 anos.

Fonte: IBGE (2006).

## Vias de obtenção

O etanol pode ser obtido de duas diferentes formas: por síntese química e por fermentação.

Na síntese química, o etanol é produzido a partir de hidrocarbonetos insaturados, como eteno e etino, e de gases de petróleo e hulha. Esse processo apenas possui significado econômico em países com grandes reservas de petróleo e indústria petroquímica avançada. Obviamente, o etanol obtido dessa forma não vem de matéria-prima renovável nem pode ser considerado como combustível alternativo.

Assim, a via fermentativa é o método utilizado na obtenção de etanol no Brasil e na maior parte dos países. Esse processo é constituído de três partes: preparo do substrato, fermentação e destilação do fermentado. No preparo do substrato, a matéria-prima é tratada para dela se obterem os açúcares fermentescíveis. Essa etapa depende do tipo de matéria-prima utilizada, como será descrito a seguir. A fermentação é o processo pelo qual os carboidratos serão transformados em álcool e gás carbônico pela ação de microrganismos. Finalmente, na destilação, o etanol é separado do caldo de fermentação e purificado.

## Etapas do processo

Há um grande número de variáveis na fabricação de etanol. De fato, o processamento pode ser radicalmente diferente, de acordo com a matéria-prima e microrganismo utilizados. De modo geral, envolve as etapas de *upstream*, fermentação e *dowstream*. A etapa *upstream* abrange todos os procedimentos necessários para que a fermentação ocorra com sucesso, seguida da recuperação do produto ou etapa *dowstream*. Dessa forma, a produção de álcool envolve as seguintes etapas, que serão descritas, separadamente, neste trabalho: preparo do substrato, preparo do inóculo, fermentação, destilação e retificação.

## Matérias-primas

Qualquer produto que contenha uma quantidade considerável de carboidratos (açúcares)

constitui-se em matéria-prima para obtenção de álcool. Entretanto, para que seja viável economicamente, é preciso que se considere o seu volume de produção, rendimento industrial e o custo de fabricação. De acordo com o tipo de carboidratos presentes nas matérias-primas elas podem ser classificadas em três tipos descritos a seguir:

**Materiais açucarados** – Contêm açúcares simples, ou seja, carboidratos com seis (monossacarídeos) ou 12 átomos de carbono (dissacarídeos), como glicose, frutose e maltose. Os monossacarídeos se limitam aos sucos de frutas e são diretamente fermentescíveis, sendo utilizados apenas na produção de álcool em bebidas como vinho e sidra. Já os dissacarídeos são fermentados após uma hidrólise ocorrida pela ação da enzima invertase, produzida pelo próprio agente de fermentação. Ex.: cana-de-açúcar, beterraba açucareira, melaços, mel de abelhas e frutas.

**Materiais amiláceos** – Contêm carboidratos mais complexos como amido e inulina que podem ser quebrados em glicose pela hidrólise ácida ou ação de enzimas num processo denominado malteação ou sacarificação. Ex.: grãos amiláceos (milho, sorgo, cevada, trigo), raízes e tubérculos (batata, batata-doce, mandioca).

**Materiais celulósicos** – São constituídos de celulose, e, apesar de estarem disponíveis em grande quantidade, não oferecem, por enquanto, condições econômicas na produção de etanol, pois, para tornarem-se fermentescíveis, devem passar por um processo complexo de hidrólise ácida. Ex.: palha, madeira, resíduos agrícolas e de fábricas de papel.

Na Tabela 2, serão comparados alguns substratos potenciais para produção de etanol no Brasil, considerando-se produtividade nas regiões características de produção e quantidade média de carboidratos totais. Deve-se ter em mente que esses não devem ser os únicos parâmetros para escolha de uma matéria-prima, pois os custos da produção de etanol dependem também dos custos de cultivo, transporte e processamento, além de outros aspectos não econômicos a serem considerados.

**Tabela 2.** Potencialidade de algumas matérias-primas açucaradas e amiláceas em carboidratos e etanol.

Matéria-prima	Carboidratos totais (%)	Produtividade agrícola (t/ha)	Produtividade carboidrato (t/ha)	Potencialidade em etanol (m <sup>3</sup> /ha)
Araruta	28,9	12	3,5	2,5
Batata	12	20	2,4	1,6
Batata-doce	26,1	17	4,4	3,2
Beterraba	15	15	2,2	1,6
Cana-de-açúcar	12-17	77	9,2-13	6,0 - 9,0 <sup>(1)</sup>
Inhame	26,8	25	6,7	4,8
Mandioca	34,	13,5	6,8	4,9
Milho	66	3,5	2,3	1,6
Sorgo	67	2,3	1,6	1,1
Trigo	65	2,3	1,5	1,1

<sup>(1)</sup> Produção real de etanol a partir da cana-de-açúcar.  
Fontes: Leonel e Cereda (2002); BNDES (2003); IBGE (2006).

## Preparo do substrato (mosto)

Tecnologicamente, todo líquido suscetível à fermentação é denominado mosto. Para o preparo do mosto natural, deve-se extrair os carboidratos (açúcares) da matéria-prima, e, se necessário, torná-los disponíveis para fermentação. Conhecendo-se as propriedades fisiológicas e as exigências nutricionais das leveduras, pode-se propiciar condições ótimas para esses microrganismos e favorecer a fermentação alcoólica, a fim de que esta seja mais regular, homogênea e pura. Isso se consegue adicionando ao mosto os nutrientes necessários, corrigindo a reação do meio, empregando anti-sépticos ou antibióticos e conduzindo a fermentação à temperatura adequada. Os elementos nutricionais, a quantidade e a necessidade de se adicionar ou não outros elementos corretivos dependem da matéria-prima utilizada.

## Materiais açucarados

Como dito anteriormente, substratos que contenham sacarose ou glicose requerem um menor número de etapas para a produção de etanol que os outros tipos de substrato. De fato, melaços e outros xaropes com alta concentração de açúcar só precisam ser diluídos e ter seu pH ajustado antes da fermentação. Para outros materiais, como frutas, beterraba e cana-de-açúcar, é necessária uma etapa de extração, feita, normalmente, pela prensagem e posterior filtração do material.

**Frutas** – A seguir, a concentração média de açúcar em algumas frutas: uva, 15%; banana, 13,8%; maçã, 12,2%; abacaxi, 11,7%; laranja, 5,4%; melão, 2,5% e tomate, 2,0%. Supondo uma extração de 75% de eficiência em maçãs, por exemplo, se teria cerca de 9 % de material fermentescível a partir do produto inicial. Assim, 1 t de maçãs levaria produção de 56 L de álcool. Em qualquer caso, a percentagem de açúcar no substrato é baixa, de forma que não se faz necessária diluição, pelo contrário, esta é indesejável. Ou seja, no preparo de mostos de frutas, apenas é feita a extração do suco, e então o pH é ajustado. Entretanto, a fermentação alcoólica de frutas não é usada para produção de etanol combustível, e sim para produção de bebidas, onde o alto custo da matéria-prima justifica-se pelas características de aroma e sabor geradas no processo.

**Melaços** – O melaço é um licor de cor escura (marrom a preto), de composição variável, sendo um subproduto da produção de açúcar, tanto de cana como de beterraba. Esse material, se disponível, é um excelente substrato para produção de álcool, pois contém de 50% a 55% de açúcares fermentescíveis, ou seja, uma tonelada produziria de 250 a 300 L de álcool. Para preparo do mosto é apenas necessário fazer a diluição e correção do pH. Em casos especiais, adicionam-se fosfatos e sais de amônio na proporção de 1 g/L de mosto.

**Cana-de-açúcar** – A cana-de-açúcar contém de 12% a 17% de açúcares totais. A eficiência da extração é de 95% e o resíduo sólido é o

bagacho. Para a produção de etanol, o caldo da cana é aquecido até 110°C para reduzir a contaminação microbiana, decantado, concentrado por evaporação (se necessário) e, usualmente, adicionam-se superfosfatos e sulfato de amônio (1 g/L de mosto), sais de magnésio (0,1 g/L) e sais de manganês e de cobalto (0,01 g/L). Após a diluição e adição de nutrientes, ajustam-se a temperatura e o pH.

**Beterraba** – A beterraba pode ser um excelente material para a produção de etanol, por sua alta concentração de açúcares (15%). O suco pode ser extraído por prensagem, e por conter um pouco de amido, a adição de uma pequena quantidade de malte (1% a 2% em peso) leva a um aumento significativo no rendimento do processo. O ajuste de pH é necessário. Uma tonelada de beterrabas pode levar a um rendimento de cerca de 100 L de álcool.

## Materiais amiláceos

Os materiais amiláceos podem ser divididos em amiláceos (grãos) e feculentos (raízes e tubérculos). No primeiro grupo é necessária uma moagem inicial, para expor o amido. Eles contêm boa quantidade de material com potencial fermentativo, compensando, em muitos casos, as diversas etapas de processamento. O conteúdo médio de amido conversível e açúcar em alguns grãos típicos é: cevada, 50%; milho, 66%; aveia, 50%; centeio, 59%; sorgo, 67% e trigo, 65%. A produtividade de álcool depende de quão completa é a conversão do amido, mas normalmente é de 260 a 380 litros por tonelada. Quanto às raízes e aos tubérculos, uma vantagem é que podem ser utilizados materiais de refugo, fora de tamanho, machucados e até mesmo com brotação desenvolvida. De fato, a existência de brotos reduzirá a quantidade de malte (ou enzimas) necessária para a malteação. As batatas contêm entre 15% e 18% de material fermentescível, as batatas-doces contêm cerca de 22% de amido e 5% a 6% de açúcares redutores, e a mandioca contém 30% a 35% e todos esses materiais feculentos são uma fonte tradicional de álcool. Em média, 1 t de batatas leva a uma produção de 85 L a 95 L de álcool, e de batata-doce, até 150 L.

Todos os materiais amiláceos requerem um processo de cozimento para diluição e gelatinização do amido, e, em seguida, de sacarificação ou hidrólise no qual o amido é transformado em açúcares fermentescíveis. Essa hidrólise pode ser por maltagem, por adição de enzimas ou pela ação de ácidos. Cada um desses métodos tem suas vantagens, desvantagens e aplicações, e serão discutidos a seguir.

**Cozimento** – Todos os materiais amiláceos deverão ser cozidos em água, para que sejam dissolvidos os amidos solúveis em água e, na medida do possível, que estes sejam gelatinizados. Em processamentos industriais o cozimento é feito com vapor, quase sempre sob pressão e em processo contínuo. A pressão serve para diminuir o tempo e a temperatura de processamento. Para processos em escala menor, o cozimento pode ser feito a pressão atmosférica, mantendo-se o material em uma fervura leve de 30 a 60 minutos (em geral, os grãos levam mais tempo para gelatinizar que as raízes e os tubérculos). Uma vez que é necessária grande quantidade de energia para o cozimento, é melhor que este seja feito com a menor quantidade de água possível. Assim, a concentração adequada para fermentação será alcançada pela posterior adição de água no caldo obtido.

**Hidrólise ácida** – Apresenta como vantagens o pequeno tempo de sacarificação, porém tem como desvantagens evidentes os problemas de corrosão dos equipamentos e a necessidade de neutralização da solução açucarada após a hidrólise, além de provocar certa destruição dos açúcares. Acrescenta-se a isso o fato de o processo gerar açúcares não fermentescíveis, o que diminui o rendimento da fermentação. De fato, esse processo é mais usado para a hidrólise de materiais celulósicos, e será detalhado na seção que trata desse tipo de matéria-prima.

**Maltagem** – O malte é um cereal germinado em condições especiais de umidade, temperatura e aeração. Durante a germinação, ocorrem diversas modificações físicas, bioquímicas e químicas no cereal, sendo uma delas a ação de enzimas (amilases), que converterão o amido em

uma forma de açúcar fermentescível chamado maltose. Todo cereal em grãos produz essas enzimas em maior ou menor grau, podendo-se usar o malte do próprio substrato a ser fermentado (se esse for grão), ou de cevada, que, por conter maior concentração de amilases, tem um uso mais econômico. Na conversão de amido a maltose, as enzimas do malte atuam de duas formas: a liquefação e a sacarificação. A intensidade dessas duas atividades depende da temperatura do processamento. A liquefação é mais intensa a 70°C, começa a diminuir a 80°C e cessa a 93°C. Já a sacarificação ocorre a temperaturas mais baixas (50°C–55°C), tornando-se inativa a 80°C. Como ambas as ações são desejáveis, o processo de conversão é feito, usualmente, a 65°C. O material é mantido nessa temperatura por um certo tempo e então, quando a conversão estiver completa, o material será resfriado a 20°C–24°C e poderá se iniciar a fermentação. A quantidade de malte usada e o tempo para a conversão dependerá da matéria-prima. Para a malteação, milho e trigo precisarão de 8 %–10% de malte (em peso); centeio, de 10%–12%, e outros grãos, entre esses valores; já para raízes e tubérculos é necessária uma razão de apenas 3%–4% de malte. A conversão será completa após 5–15 minutos para o trigo, 30 minutos para milho, 30–60 minutos para cevada e de 15–20 minutos nas raízes e tubérculos. Para se determinar exatamente o tempo de malteação assim como a quantidade mínima de malte necessária para uma boa conversão, o ideal é que sejam feitos alguns testes com a matéria-prima antes de se definir o processo.

**Uso de microrganismos produtores de enzimas** – O farelo enzimático provém do cultivo de microrganismos que produzem enzimas capazes de realizar a hidrólise do material amiláceo, a exemplo do *Aspergillus oryzae*, cujo crescimento se dá sobre farelos de milho, trigo, arroz ou cevada previamente gelatinizados. O farelo enzimático, além de ser facilmente produzido, apresenta altos rendimentos em glicose equivalente (percentagem da produção de glicose em relação à quantidade de amido presente em um material) quando comparado ao malte. Porém,

para sistemas em pequena escala, é mais compensador o uso de enzimas industriais.

**Uso de enzimas industriais** – As enzimas contidas em malte são produzidas, normalmente, pela fermentação dos microrganismos *Bacillus subtilis*, *Aspergillus niger* e *Aspergillus awamori* e estão comercialmente disponíveis produzidas por diferentes empresas. Os procedimentos para seu uso são bem parecidos com os da sacarificação por maltagem. As vantagens do uso desse método é que os extratos enzimáticos são normalmente mais baratos e, por serem especialmente projetados para esse trabalho, produzem resultados mais previsíveis e rendimentos mais altos. As três enzimas comercialmente disponíveis são  $\alpha$  e  $\beta$ -amilase e glucoamilase. A  $\alpha$ -amilase quebra o amido para produzir a dextrose e a  $\beta$ -amilase produz a maltose (ambos açúcares fermentescíveis). Juntas, essas duas enzimas podem converter aproximadamente 85% do amido. A glucoamilase converte o amido restante, e o uso das três enzimas pode alcançar conversão quase total do amido.

## Materiais celulósicos

A disponibilidade de resíduos celulósicos, representados por palhas, folhas, resíduos da exploração madeireira e outros, despertou o interesse para seu uso como matéria-prima para a produção de álcool. As vantagens desses substratos são sua grande disponibilidade, baixo custo (frequentemente gratuitos) e, mais recentemente, questões ambientais. Os materiais celulósicos são compostos de lignina, hemicelulose e celulose em diferentes proporções (Tabela 3) e são, por isso, também chamados de lignocelulósicos.

Uma das principais funções da lignina é prover suporte estrutural para a planta. Assim, árvores contêm maior quantidade de lignina do que gramíneas. Infelizmente, a lignina, que não possui açúcares, reveste as moléculas de celulose e hemicelulose, dificultando seu acesso. As moléculas de celulose consistem de longas cadeias de moléculas de glicose ligadas entre si, assim como o amido, tendo, porém, uma configuração estrutural diferente. Essa diferença estrutural, além do

**Tabela 3.** Conteúdo de celulose, hemicelulose e lignina de alguns materiais.

<b>Materiais lignocelulósicos</b>	<b>Celulose (%)</b>	<b>Hemicelulose (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>
Tronco de árvore	40-55	25-40	18-35
Casca de nozes	25-30	25-30	30-40
Espiga de milho	45	35	15
Capim	25-40	35-50	10-30
Papel	85-99	0	0-15
Palha de trigo	30	50	15
Folhas	15-20	80-85	0
Jornal	40-55	25-40	18-30
Esterco sólido de gado	1,6-4,7	1,4-3,3	2,7-5,7

Fonte: Sun e Cheng (2002).

revestimento pela lignina, torna materiais celulósicos mais difíceis de hidrolisar que materiais amiláceos. A hemicelulose é também composta por longas cadeias de moléculas de açúcar, mas contém, em adição à glicose (um açúcar de 6 carbonos), pentoses (açúcar de 5 carbonos), um problema: na hidrólise, a composição exata de açúcares na hemicelulose varia, de acordo com o tipo de planta. Uma vez que pentoses contêm uma maior percentagem de açúcares disponíveis, a habilidade de recuperar e fermentá-los é importante para a eficiência e economia do processo. O tratamento dos materiais celulósicos para fermentação pode ser feito pelo uso de enzimas ou pela hidrólise ácida. Os dois tipos de processos serão detalhados a seguir.

## Uso de enzimas

Esse método é, provavelmente, o que apresenta maior potencial de desenvolvimento, porém ainda é muito caro. Para que a ação das enzimas seja eficiente, é necessário que elas tenham acesso às moléculas a serem hidrolisadas. Assim, inicialmente, é necessário um pré-tratamento que quebre a estrutura cristalina da lignocelulose e remova a lignina para expor as moléculas de celulose e hemicelulose. Podem ser usados métodos físicos, como temperatura e pressão, moagem, radiação ou congelamento, ou métodos químicos com solventes para quebrar e dissolver a estrutura da lignina.

Então, o material deverá ser misturado a uma quantidade de água suficiente para formar

uma massa espessa, o pH é ajustado entre 4,5 e 6,0 e as enzimas são adicionadas. Em geral, usa-se um consórcio de enzimas (endoglucanase, exoglucanase e  $\beta$ -glucosidase) coletivamente conhecidas como celulase, e que, juntas, levam a uma conversão próxima de 100%. A temperatura ótima de processamento é de 60°C e a mistura deverá ser mantida nessa temperatura por cerca de 16 horas. Antes de se iniciar a fermentação, poderá ser necessário um ajuste de pH.

Além do custo das enzimas, uma dificuldade nesse processo é conhecer o teor de celulose e hemicelulose em uma dada matéria-prima, para se estimar a quantidade de enzimas a ser adicionada para uma eficiência adequada. O procedimento mais comum é fazer testes iniciais, partindo-se de 2% de enzimas em peso. Por sua vez, esse processo tem diversas vantagens, como: alta eficiência e pequena produção de resíduos; gastos com energia relativamente baixos e condições brandas de processamento que não exigem materiais de construção caros.

## Processo ácido

O processo ácido é relativamente simples e pode ser realizado usando-se soluções diluídas ou concentradas de ácido, conforme descrito a seguir.

**Ácido diluído e temperatura relativamente alta** – Basicamente, é feita com ácido sulfúrico diluído a 1%–4% peso/peso adicionado ao substrato e aquecido a uma temperatura de cerca de 175°C (pressão de 10 atm). O material é

então neutralizado com hidróxido de cálcio, ou alguma outra base, e lavado. Possui a limitação do custo dos equipamentos, pois estes devem suportar a alta temperatura e pressão. O processo é conduzido sob alta temperatura e pressão (150°C–250°C) e tem tempo de reação na ordem de segundos ou minutos, o que facilita o processo contínuo. Como exemplo, um processo com celulose pura em um reator contínuo, com 1% de ácido sulfúrico e temperatura de 237°C, leva a uma conversão próxima de 50% em açúcares em um tempo de residência de 0,22 minuto. O problema desse processo é que a combinação de alta temperatura e pressão obriga o uso de materiais especiais, o que torna o reator caro. Além disso, a conversão é relativamente baixa (próxima dos 50%). A maior vantagem desse processo, principalmente para processos em média e grande escala, é a rápida taxa de reação, o que facilita o processo contínuo.

**Ácido forte e temperatura relativamente baixa** – Inicialmente, o material é misturado com ácido sulfúrico diluído (10%) e aquecido a 100°C por 2 a 6 horas no primeiro reator de hidrólise. As baixas temperatura e pressão minimizam a degradação dos açúcares. Para recuperarem-se os açúcares, o material hidrolisado no primeiro reator é lavado com água diversas vezes. O resíduo sólido do primeiro estágio é, então, seco e adicionado de ácido sulfúrico numa concentração de 30% a 40% por 1 a 4 horas para a etapa de hidrólise da celulose. O material é drenado e filtrado para remoção dos sólidos e recuperação do açúcar e do ácido. A solução com ácido e açúcar do segundo estágio é reciclada para a primeira etapa. Os açúcares da hidrólise da segunda etapa são, então, recuperados no líquido da primeira etapa de hidrólise. A principal vantagem do processo ácido concentrado é a eficiência na recuperação de açúcares, que pode chegar a 90% para celulose e hemicelulose. As baixas temperaturas e pressões permitem o uso de materiais com menor custo, como fibra de vidro. Infelizmente, é um processo relativamente lento que exige um controle rígido. Além disso, é necessário que haja um sistema efetivo para recuperação do ácido. Sem essa etapa, quantidades muito grandes de base teriam que ser utilizadas para neutralizar

a solução de açúcares antes da fermentação. Essa neutralização forma sais (mais comumente sulfatos de sódio ou cálcio) que requerem tratamento, e causam uma despesa adicional.

## Fermentação

As leveduras são fungos normalmente unicelulares, apresentando células de forma arredondada. Apesar de não ser o único microrganismo capaz de produzir álcool, as propriedades específicas das leveduras, como tolerância a altas concentrações de álcool e CO<sub>2</sub>, o crescimento rápido e a capacidade de fermentação as tornam os microrganismos mais adequados para a operação em escala industrial. As cepas mais importantes para a produção de álcool são as *Saccharomyces cerevisiae* e *Saccharomyces carlsbergensis*. Sua biomassa pode ser recuperada como subproduto da fermentação e transformada em levedura seca, que se constitui em matéria-prima para fabricação de ração animal ou suplemento vitamínico humano. Existem várias linhagens (raças) desse microrganismo que foram selecionadas ao longo do tempo, para maior tolerância a variações de pH, maior resistência ao álcool e rendimento da fermentação. As características genéticas que as leveduras devem ter para uma boa produção industrial de álcool são: alta produção (relação entre o álcool produzido e o açúcar disponível à levedura); alta velocidade de fermentação; alta tolerância ao álcool; tolerância a altas temperaturas e estabilidade (essas características devem ser mantidas em uma linhagem de levedura por várias gerações).

Tudo o que é necessário para iniciar a fermentação é misturar o inóculo de leveduras e manter as condições adequadas para o seu crescimento e produção de etanol. O tempo de fermentação pode variar com a matéria-prima, o microrganismo, o pH, a temperatura e diversos outros fatores, levando, normalmente, de 2 a 5 dias. Diversos fatores físicos (temperatura, pressão osmótica), químicos (pH, oxigenação, nutrientes minerais e orgânicos, inibidores) e microbiológicos (espécie, linhagem e concentração da levedura, contaminação bacteriana) afetam o rendimento da fermentação, ou seja, a efi-

ciência da conversão de açúcar em etanol. Geralmente, as quedas na eficiência fermentativa decorrem de uma alteração no equilíbrio do processo, levando à maior formação de produtos secundários (especialmente glicerol, ácidos orgânicos e biomassa), ou por contaminação de outros microrganismos, como bactérias, que competem pelo substrato para produção de outros produtos.

## Destilação

O mosto fermentado (vinho) que vem da fermentação possui, em sua composição, 7% a 10% em volume de álcool, além de outros componentes de natureza líquida, sólida e gasosa. O álcool presente nesse vinho é recuperado pela destilação, processo de separação de componentes de uma mistura baseado nas suas capacidades de evaporação (volatilidades) em uma dada temperatura e pressão. Na destilação, a mistura é aquecida até a ebulição, e os vapores são resfriados até sua condensação. Esse processo baseia-se no fato de que, numa solução de líquidos voláteis, o fracionamento dos mesmos se dá de tal forma que os que apresentam pontos de ebulição mais baixos se separam primeiro, seguidos pelos outros componentes em uma seqüência correspondente às suas respectivas volatilidades. Assim, o efeito final é o aumento da concentração do componente mais volátil no vapor e do componente menos volátil no líquido. Em virtude da diferença de gravidade entre a fase líquida e vapor, o líquido desce à coluna de destilação enquanto o vapor sobe, sendo recolhidos separadamente.

No caso de uma mistura homogênea (como a da água e álcool), o destilado terá a composição dos dois componentes, mas com predominância do mais volátil. Então, para se fazer a separação, usa-se um processo em série, que leva ao progressivo enriquecimento em álcool da corrente de líquido ascendente. Por esse processo obtém-se, a partir de um vinho de 7% a 9% de teor alcoólico, um teor próximo a 96% em etanol. A partir desse ponto, ocorre um fenômeno físico denominado “azeotropia” e a destilação fracionada não funciona mais. A mistura nessa compo-

sição é chamada “mistura azeotrópica”. A formação de um azeótropo na destilação determina a existência de duas classes de álcool: álcool hidratado e álcool anidro ou absoluto. As especificações para os tipos de álcool hidratado e do anidro dependem basicamente da aplicação que será dada ao álcool.

## Secagem do álcool

O álcool hidratado, produto final dos processos de destilação e retificação, é uma mistura binária álcool-água que atinge um teor da ordem de 96°GL. Isso ocorre em consequência da formação de uma mistura azeotrópica, fenômeno físico no qual os componentes não são separados pelo processo de destilação. Esse álcool hidratado pode ser comercializado dessa forma ou pode sofrer um processo de desidratação. De fato, sendo a secagem do álcool mais uma etapa de fabricação que requer adicionais trabalho, gastos e energia, deve-se considerar muito seriamente as vantagens e desvantagens de se fabricar álcool hidratado ou anidro. Atualmente, três métodos principais são usados na obtenção de etanol anidro:

**Destilação azeotrópica** – Consiste na adição de um terceiro componente na corrente de produtos de topo, que irá formar um outro azeótropo de ponto de ebulição mais baixo. O uso desse método iniciou-se nos anos 1970, utilizando-se benzeno como o terceiro componente. Atualmente, 65% do álcool anidro brasileiro é obtido com esse método, usando-se, especialmente, ciclo-hexano, que há mais de 15 anos substituiu o benzeno, com vantagens de saúde ocupacional e ambiental. No entanto, esse processo é considerado demasiadamente energético.

**Destilação extrativa** – A técnica da utilização da destilação extrativa na desidratação do etanol não é nova, e foi utilizada no Brasil até meados da década de 1970, quando veio ser substituída pela destilação azeotrópica com benzeno, por esta representar um custo de instalação menor. Nesse método adiciona-se monoetilenoglicol (MEG) ou glicerina na corrente de produtos de

fundo, como separador de fases, eliminando o álcool anidro pelo topo da coluna. Apesar de ter um custo inicial um pouco elevado, esse processo passa a ser vantajoso se for contabilizada, por exemplo, a economia de um terço da energia (vapor e água) consumida pelo ciclo-hexano. Além disso, esse processo produz álcool de qualidade superior, a operação da planta é mais simples e o solvente pode ser facilmente recuperado. Dessa forma, com o desenvolvimento de tecnologias para adaptação de plantas que operam por destilação azeotrópica para destilação extrativa, o uso dessa última tem aumentado ano a ano. Atualmente, esse processo é responsável por 25% da produção nacional de álcool anidro, mas estima-se que até o final da safra 2004–2005, 33% da produção será por destilação extrativa.

**Destilação com peneiras moleculares** – Este sistema foi desenvolvido na década de 1970 nos Estados Unidos. É o processo com menor consumo energético, porém exige alto investimento inicial. Consiste da adsorção em zeólitos (material microporoso, semelhante a uma cerâmica), sendo a água depois extraída do zeólito pela aplicação de vácuo. Com a utilização da peneira molecular, não há uso de qualquer insumo químico, obtendo-se um álcool anidro sem traços desses produtos. Dessa forma, esse álcool é especificamente indicado para aplicações mais exigentes, como o uso em indústrias farmacêuticas, químicas e de alimentação. O custo de produção de álcool anidro (R\$/m<sup>3</sup> de álcool) com a destilação com peneiras moleculares é de cerca de 30% maior que a destilação azeotrópica e o dobro da destilação extrativa.

## Aproveitamento dos subprodutos de fermentação

### Uso da vinhaça

A vinhaça, resíduo final da fabricação do álcool etílico por via fermentativa, é também conhecida por vinhoto, restilo, caldo ou garapão, dependendo da região. Para cada litro de álcool produzido, são produzidos de 10 a 15 L de vinhaça. Sua composição é bastante variável, dependen-

do, principalmente, da composição do vinho, o qual, por sua vez, depende de fatores como a natureza e a composição da matéria-prima, o sistema usado no preparo do mosto, o método de fermentação adotado, o equipamento e método usados na destilação e o tipo de flegma separado.

É caracterizada como um efluente de destilarias com alto poder poluente (cerca de cem vezes a do esgoto doméstico), que decorre da sua riqueza em matéria orgânica e por possuir três importantes componentes: nitrogênio, fósforo e potássio. Apesar de tal potencial, por muito tempo a vinhaça foi simplesmente evacuada em rios e canais abertos, o que provocava um comprometimento significativo de flora e fauna das regiões próximas às usinas.

Com o início da sistemática de controle da poluição dos órgãos públicos, algumas medidas transitórias foram adotadas e a vinhaça passou a ser armazenada em solo. Logo surgiram, porém, as áreas de sacrifício, que acabaram comprometendo a qualidade da terra e das águas subterrâneas e foi necessário realizar um maior aprimoramento da questão. Enfim, a grande concentração de potássio observada na vinhaça estimulou estudos integrados para o aproveitamento do produto na área agrícola como fonte de adubação dos canaviais. Hoje essa prática é realizada em muitas unidades e sua utilização in natura, através da fertirrigação em quantidades racionais, além de contribuir positivamente na atividade produtiva, evita o despejo do resíduo em cursos d'água.

Uma outra alternativa é a combustão direta ou incineração total da vinhaça. Esse processo consiste na queima da vinhaça e na recuperação econômica de alguns sais, como o potássio, que posteriormente pode ser reutilizado nas práticas de fertilização da lavoura. Esse método apresenta basicamente três benefícios: elimina por completo esse efluente poluente, possibilita a recuperação econômica de alguns sais para posterior uso agrícola e possibilita a geração de energia a partir da queima.

A biodigestão anaeróbica da vinhaça é uma outra alternativa ainda pouco utilizada nas usi-

nas. Consiste no tratamento desse material em reatores anaeróbicos, um processo largamente conhecido e empregado no tratamento de efluentes urbanos domésticos. Tem como vantagem um baixo consumo de energia, pequena produção de descartes (lodo), grande eficiência na diminuição da carga orgânica e a produção de etanol envolvida no processo pode ser capturada e convertida em gerar energia. Além disso, a vinhaça tratada nesse sistema apresenta baixíssimo potencial poluidor quando reutilizada na fertirrigação.

### Uso do resíduo das matérias-primas

Após a extração do açúcar ou amido, em geral, tem-se produtos com uma composição rica em minerais e, geralmente, altamente energéticas e facilmente digeríveis. Dessa forma, na maior parte das vezes podem ser utilizados na alimentação animal em complementação à ração.

Usos diferentes têm sido estudados para as matérias-primas mais comuns na produção de álcool, como beterraba, cana-de-açúcar e grãos, especialmente milho. A seguir, serão feitas considerações sobre esses materiais.

**Beterraba** – A polpa constitui um elemento de grande valor nutricional para a produção de carne e leite. É assim um subproduto destinado às indústrias de alimentação animal. Pode ser disponibilizada no estado seco ou granulada, em ambos os casos com um teor de matéria seca na ordem dos 90%, ou, alternativamente, no estado úmido (polpa prensada), com um teor de matéria seca de aproximadamente 22%.

**Cana-de-açúcar** – O bagaço da cana-de-açúcar é um subproduto do processo de extração do caldo, seja este para a produção de açúcar ou de álcool. A principal característica do bagaço da cana é o seu teor de fibra, uma vez que a quantidade de bagaço que se obtém por unidade de massa de cana depende do teor de fibra. Em comparação a outros resíduos da agroindústria, o bagaço é considerado um subproduto nobre utilizado historicamente como combustível em caldeiras, visando à produção de vapor de processo e

energia elétrica para os processos de industrialização do açúcar e do álcool. De fato, 1 t de cana moída gera aproximadamente 250 kg de bagaço, que, revertido em energia calórica, representa o equivalente a 560 mil kcal. Essa mesma quantidade de cana produz 70 L de álcool que proporcionam em torno de 392 mil kcal de energia, ou seja, existe mais energia embutida no bagaço da cana do que no álcool isoladamente. Comparada a queima do bagaço com outros combustíveis fósseis, ela é mais limpa, gerando menor impacto ambiental uma vez que praticamente não libera compostos com bases de enxofre, como  $\text{SO}_2$  ou  $\text{SO}_3$ , relativamente comum na queima de óleos combustíveis. Além disso, sua queima é lenta com uma baixa temperatura de chama proporcionando pouca formação de óxido nitroso. O bagaço pode ainda ser empregado como fertilizante orgânico e como matéria-prima para a produção de papel, celulose, aglomerados e chapas de madeira. Recentemente, com o desenvolvimento de técnicas de hidrólise de compostos celulósicos, também têm sido feitos estudos para seu uso como substrato para a produção de álcool.

**Grãos** – Os resíduos de grãos após a extração do amido têm sido utilizados, com sucesso, como complemento em dietas de suínos, aves, ovinos e gado. Esses resíduos são fonte de vitamina B e possuem um teor protéico relativamente alto.

### Uso das leveduras

As leveduras secas, provenientes da fermentação do álcool, constituem excelentes rações para animais, substituindo com vantagens o farelo de soja. Podem ser utilizadas também como fermento na indústria de panificação, farmacêutica e de bebidas.

## Novas tecnologias na produção de etanol combustível

Grande parte da tecnologia de produção de etanol combustível foi desenvolvida há 30–40 anos. Entretanto, existem muitas pesquisas sendo

feitas, principalmente relacionadas à viabilização do uso de materiais celulósicos e resíduos agroindustriais como matérias-primas. De fato, nos processos utilizados atualmente, a matéria-prima chega a custar 40% do valor de produção do etanol. Dessa forma, o desenvolvimento de tecnologias adequadas para o uso de matérias-primas mais baratas, como materiais lignocelulósicos, será uma contribuição significativa na redução dos custos de produção e maior universalização do uso de etanol combustível. A seguir, serão descritas algumas dessas novas tecnologias.

### **Enzimas imobilizadas**

Uma das mais importantes áreas de pesquisa atualmente trata do uso de enzimas na conversão de amido e celulose em açúcares fermentescíveis. Como já discutido neste trabalho, o uso de enzimas traz uma alta conversão, operação relativamente simples e baixo consumo de energia. Entretanto, as enzimas são caras e extremamente sensíveis, além do que, com a tecnologia atualmente usada, são misturadas no caldo e não podem ser recuperadas para reutilização. Uma solução que tem sido estudada envolve a imobilização de enzimas, isto é, "prendê-las" em um substrato inerte. Como resultado, após a conversão, o caldo poderia ser filtrado, e as enzimas recuperadas e usadas novamente, levando a considerável economia.

### **Pré-tratamento da celulose**

Para a lignocelulose ficar disponível para fermentação, ela deve ser tratada de modo que sejam liberados açúcares de cadeia curta, que podem ser, então, convertidos em etanol por microrganismos. Atualmente, não existe nenhum pré-tratamento completamente eficiente para essa conversão, porém diversos métodos têm sido estudados e otimizados.

### **Explosão a vapor (auto-hidrólise)**

A explosão a vapor é um método razoavelmente comum de pré-tratamento de materiais

lignocelulósicos. Nesse método, a biomassa moída é tratada com vapor saturado a alta pressão seguido por uma redução abrupta da pressão, o que faz o material entrar em decompressão explosiva. A explosão a vapor é normalmente operada a temperaturas iniciais entre 160°C–260°C (correspondendo a pressões entre 0,69–4,83 MPa) por alguns segundos, e, então, o material é exposto a pressão atmosférica. Com esse método pode-se ter uma alta eficiência na conversão da celulose. As limitações desse método incluem a destruição da fração de xilana, disrupção incompleta da matriz lignina-carboidrato e geração de compostos que podem ser inibidores do crescimento do microrganismo.

### **Sacarificação e fermentação simultâneas**

Nesse processo, as enzimas que transformarão a lignocelulose em açúcares fermentescíveis e o microrganismo que vai fermentar o material são adicionados simultaneamente no mesmo reator, à medida que a lignocelulose é transformada em açúcares de cadeia curta pelas enzimas, estes são transformados em etanol pelo microrganismo. Esse processo aumenta a conversão de etanol pela diminuição da produção de compostos inibidores do crescimento dos microrganismos, assim como elimina a necessidade de dois reatores diferentes para a sacarificação (conversão de lignocelulose em açúcares de cadeia curta) e fermentação. Ademais, a maior limitação do processo ocorre pelas diferentes temperaturas ótimas de sacarificação (50°C) e fermentação (35°C). Além disso, o etanol produzido pode exercer alguma inibição no processo de sacarificação.

### **Modificação genética**

A falta de microrganismos que tenham a capacidade de, por um lado, fermentar açúcares de cadeia longa, e, por outro, produzir etanol em concentrações viáveis é o grande problema do uso de materiais lignocelulósicos como substrato para a fermentação alcoólica. Dessa forma, um objetivo importante da engenharia genética tem sido desenvolver tal microrganismo, combinando as vantagens de diferentes espécies.

## Considerações finais

O álcool é conhecido há muito tempo, sendo, talvez, o mais antigo produto obtido pela biotecnologia tradicional. Em suas aplicações incluem-se o álcool potável, químico e combustível. De fato, carros abastecidos com etanol foram planejados por Henry Ford já na década de 1880, quando ele desenvolveu seu primeiro modelo, Ts, que funcionava com etanol feito de milho. Entretanto, no século 20, os combustíveis derivados de petróleo, chamados "combustíveis fósseis", apareceram e rapidamente dominaram o mercado. Os preços menores de combustíveis persistiram por bastante tempo, até a crise do petróleo, na década de 1970. Essa crise realçou a importância do uso de fontes alternativas de energia, entre elas o etanol.

Além da questão econômica, sob o ponto de vista ambiental, são pacificamente reconhecidas as vantagens do álcool, seja quando empregado isoladamente sob a forma de álcool hidratado, seja quando misturado à gasolina sob forma de álcool anidro. Em ambos os casos, apresenta imensa vantagem de reduzir a emissão de monóxido de carbono e de dispensar o emprego do chumbo tetraetila como aditivo, um dos elementos mais tóxicos no ar das grandes cidades. Graças ao álcool, o Brasil não contribui para o aumento do efeito estufa e foi o primeiro país a se livrar do chumbo tetraetila. Além dessa vantagem, o álcool combustível propicia redução na emissão de poluentes primários e também redução considerável nas chamadas emissões poluidoras reativas. Em termos gerais, portanto, o álcool gera uma energia cada vez mais "limpa", característica invejável e cada vez mais atrativa num mundo onde cresce a preocupação com o total de poluentes emitidos.

Há mais de 20 anos, a primeira Conferência Mundial sobre Meio Ambiente, patrocinada pela Organização das Nações Unidas (ONU), determinou, como condição da boa convivência internacional, o estabelecimento de uma relação

mais equilibrada do homem com o meio ambiente. Desde então, a procura por esse equilíbrio tornou-se uma tendência irreversível em todo o Planeta. Alguns países já criaram impostos sobre a emissão de CO<sub>2</sub>. Uma série de mecanismos permitirá que as quantias arrecadadas sejam investidas em projetos que contribuam para diminuir o total de gás emitido. O álcool, pela sua contribuição positiva à questão ambiental, poderá ser beneficiado por mecanismos semelhantes.

As tecnologias em uso atualmente para a produção de etanol são baseadas em culturas vegetais, utilizando-se substratos como cana-de-açúcar e amido de milho. Por serem matérias-primas alimentares, e que precisam de manejo agrícola, esses materiais podem representar até 40% do custo de produção do etanol. Dessa forma, a completa utilização da tecnologia existente e os novos desenvolvimentos, principalmente no tocante ao uso de materiais lignocelulósicos como matéria-prima, tornarão a produção de etanol muito mais econômica e promissora em um futuro próximo.

## Referências

- BNDES. Documento de base para discussão sobre um programa de ampliação da produção de álcool no Brasil com vistas à exportação. 2003. Disponível em: <[http://www.bndes.gov.br/conhecimento/seminario/alcool\\_discussao.pdf](http://www.bndes.gov.br/conhecimento/seminario/alcool_discussao.pdf)>. Acesso em: 05 nov. 2006
- GOLDEMBERG, J. E MACEDO, I. Brazilian Alcohol Program: na overview. Energy for Sustainable Development, [S.l.] n. 1, p. 17-22, 1994.
- IBGE. Levantamento sistemático da produção agrícola. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso: 15 out. 2006
- LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Physicochemical characterization of some starchy tubers. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, SP, v. 22, n. 1, p. 65-69, 2002.
- SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. Bioresource Technology, Essex, v. 83, n. 1, p. 1-11, 2002.