

**FACULDADE DE TECNOLOGIA DE ARAÇATUBA  
CURSO DE TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS  
EDUARDA MAZETO BIAGI**

**VIABILIDADE DA PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DA  
CASCA DE EUCALIPTO**

**Araçatuba  
2015**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA DE ARAÇATUBA**  
**CURSO DE TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS**  
**EDUARDA MAZETO BIAGI**

**VIABILIDADE DA PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DA  
CASCA DE EUCALIPTO**

Trabalho de Graduação apresentado à Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, do Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, como requisito parcial para conclusão do curso de Tecnologia em Biocombustíveis sob a orientação da Prof. Me. Hildo Costa de Sena.

**Araçatuba**

**2015**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA DE ARAÇATUBA  
CURSO DE TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS  
EDUARDA MAZETO BIAGI**

**VIABILIDADE DA PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DA  
CASCA DE EUCALIPTO**

Trabalho de Graduação apresentado à Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, do Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, como requisito parcial para conclusão do curso de Tecnologia em Biocombustíveis avaliado pela banca examinadora composta pelos professores

Prof. Me. Hildo Costa de Sena  
(Orientador) – Fatec Araçatuba

Profa. Me. Agatha Stela de Moraes  
Fatec - Araçatuba

Prof. Dr. Wesley Pontes  
Fatec – Araçatuba

**Araçatuba  
2015**

Aos meus pais, pelo  
apoio que sempre me deram.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado força para concluir essa etapa da minha vida e alcançar os meus objetivos.

Ao meu orientador, Prof. Me. Hildo Costa de Sena, por todo o apoio, paciência, interesse, contribuição, dedicação e conhecimento durante todo o processo para a realização do trabalho.

A minha mãe Edna Marli, por tudo o que fez e faz por mim, sempre me apoiando nessa etapa da minha vida.

Agradeço também àquele que sempre me apoio, fez e ainda faz muito por mim, aquele que me ensinou a ser quem eu sou hoje, ao meu pai Eduardo.

Aos meus familiares, que permaneceram ao meu lado em todos os momentos.

Agradeço em especial ao Danilo Herculano que me ajudou muito, apoiou, teve paciência, esteve comigo em todos os momentos, sou grata pelo seu ensinamento. Agradeço à Deus por ter conhecido, por a cada momento que passamos juntos, obrigada por tudo meu irmão.

À Prof<sup>a</sup> Dra. Luciana Passos Marcondes Scarsiotta, pelas orientações e dicas sobre o trabalho de graduação, sendo fundamental para a elaboração deste trabalho.

A todos os professores do curso de Tecnologia em Biocombustíveis, pelos conhecimentos transmitidos no decorrer dos semestres.

Aos meus amigos de graduação, agradeço a amizade de vocês que sempre estiveram comigo e por ter compartilhado esses momentos de aprendizado.

“Eu mantenho o tema dos meus estudos sempre diante de mim, e espero até o amanhecer  
iniciar gradualmente, pouco a pouco, numa luz clara e completa.”

Isaac Newton

## RESUMO

Há uma grande preocupação mundial em relação aos impactos ambientais causados pela poluição atmosférica, principalmente em razão das indústrias e da grande frota de veículos automotores. Este cenário demonstra a necessidade de maiores investimentos por novas fontes alternativas de combustíveis em todo mundo. O etanol é um dos combustíveis renováveis mais comuns e utilizados no Brasil, sendo derivado da cana-de-açúcar. A biomassa lignocelulósica é outra fonte de matéria-prima renovável que vêm sendo estudada para conversão em biocombustível. E indústria de celulose é o principal responsável pelo grande volume desses resíduos. O Brasil se destaca como um dos principais produtores de eucalipto, tendo seu destino basicamente para a produção de celulose, onde grandes volumes de biomassa lignocelulósica são gerados (cascas, galhos e ponteiros) na colheita da madeira. As cascas das espécies de eucalipto apresentam componentes estruturais parecidos aos outros materiais lignocelulósicos existentes, como o bagaço de cana. Com isso, surge como fonte promissora entre os diferentes resíduos lignocelulósicos para a produção de biocombustíveis. O processo de produção de etanol a partir do eucalipto é realizado por meio da extração por solvente dos açúcares solúveis sem atacar a parede celular, tendo como produto final o etanol de primeira geração. Após a remoção desses açúcares solúveis fermentescíveis, ainda sobra um resíduo sólido, que ao passar pelo processo de pré-hidrólise e hidrólise poderão ser convertidos em etanol de segunda geração e, conseqüentemente, aumentara a produção de etanol. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi estudar as formas de produção do etanol da casca de eucalipto.

**Palavras-chave:** Biomassa lignocelulósica. Casca de eucalipto. Etanol.

## ABSTRACT

There is a major global concern for environmental impacts caused by air pollution, mainly due to industries and large fleet of motor vehicles. This scenario shows the need for greater investment in alternative sources of fuels worldwide. Ethanol is the most common renewable fuels and used in Brazil, derived from sugarcane. The lignocellulosic biomass is another source of renewable raw materials that have been studied for conversion into biofuel. And pulp industry is primarily responsible for the large volume of such waste. Brazil stands out as a leading producer of eucalyptus, with its destination primarily for pulp production, where large volumes of lignocellulosic biomass are generated (bark, branches and treetops) in timber harvest. The bark of eucalyptus species are structural components similar to other existing lignocellulosic materials, such as sugarcane bagasse. Thus, there is a promising source between different lignocellulosic residues to produce biofuels. The ethanol production process from eucalyptus is done by solvent extraction of soluble sugars without attacking the cell wall, with the final product the first-generation ethanol. After removal of these soluble sugars fermentable, is still left a solid residue, which when passing through the prehydrolysis and hydrolysis can be converted into ethanol second generation and, consequently, increased production of ethanol. Thus, the objective of this work was to study the forms of production of eucalyptus bark ethanol.

**Keywords:** Lignocellulosic biomass. Eucalyptus bark. Ethanol.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma das fontes de biomassa, processo de conversão e energéticos produzidos .....	15
Figura 2: Estrutura química da celulose .....	17
Figura 3: Estrutura dos monossacarídeos que formam a hemicelulose.....	18
Figura 4: Estrutura de um tipo de lignina.....	19
Figura 5: Bagaço de cana.....	20
Figura 6: Palha da cana.....	21
Figura 7: Área plantada com eucalipto no Brasil .....	23
Figura 8: Percentual da área de plantio de eucalipto por estado em 2012.....	25
Figura 9: Produção de celulose anual e casca de eucalipto no Brasil (2000-2009).....	26
Figura 10: Casca de eucalipto.....	27
Figura 11: Composição química da casca de eucalipto e bagaço de cana-de-açúcar.....	27
Figura 12: Esquema das etapas do processo de bioconversão de açúcares em bioetanol .....	29
Figura 13: Esquema das transformações da biomassa lignocelulósica durante o pré-tratamento	30
Figura 14: Esquematização do processo de hidrólise separada da fermentação .....	38
Figura 15: Esquematização do processo de fermentação e sacarificação simultânea .....	38
Figura 16: Esquematização do processo de sacarificação e cofermentação simultânea .....	39
Figura 17: Esquematização do processo de sacarificação e cofermentação simultânea .....	40

## LISTA DE TABELA

Tabela 1: Composição química dos materiais lignocelulósicos .....	16
Tabela 2: Comparação de rotação e rendimento de árvores .....	22
Tabela 3: Evolução da produção brasileira de celulose.....	24
Tabela 4: Volume do peso da casca de eucalipto .....	26

## **LISTA DE QUADRO**

Quadro 1:Diferença entre celulose e hemicelulose.....	18
Quadro 2:Comparação das vantagens e desvantagens de diferentes processos de pré-tratamento .....	35

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	13
1. BIOMASSA .....	15
1.1 Biomassa Lignocelulósica .....	16
1.2 Parede Celular.....	17
1.2.1 Celulose .....	17
1.2.2 Hemicelulose .....	17
1.2.3 Lignina.....	18
1.3 Biomassa lignocelulósica como fonte para produção de etanol de segunda geração.....	20
1.3.1 Bagaço de cana-de-açúcar .....	20
1.3.2 Palha de cana-de-açúcar .....	21
1.3.3 Eucalipto.....	21
2. INDÚSTRIA DE CELULOSE.....	24
2.1 Produção de celulose .....	24
2.1.1 Estado de São Paulo .....	24
2.2 Resíduos agroindustriais gerados .....	25
2.2.1 Casca de eucalipto .....	27
2.3 Produção de etanol de casca de eucalipto.....	28
3. PRÉ-TRATAMENTO .....	30
3.1 Pré-tratamento ácido.....	31
3.2 Pré-Tratamento Hidrotérmico.....	31
3.3 Pré-Tratamento por explosão a vapor.....	32
3.4 Pré-Tratamento Organossolve .....	33
3.5 Pré-Tratamento Alcalino .....	34
3.6 Extrativos.....	35
4. HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DA CELULOSE .....	37
4.1 Fermentação.....	37
5. VIABILIDADE DA PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DA CASCA DE EUCALIPTO NO ESTADO DE SÃO PAULO.....	41
5.1 Estimativa da produção de etanol.....	41
CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	44
REFERÊNCIAS .....	46

## INTRODUÇÃO

A busca pelas alternativas sustentáveis tem elevado a procura por fontes renováveis visando alterar a matriz energética global. Além disso, há uma grande preocupação mundial em relação aos impactos ambientais causados pela poluição atmosférica, principalmente em razão das indústrias e da grande frota de veículos automotores (CABRAL, 2010).

Assim, este cenário demonstra a necessidade de maiores investimentos por novas fontes alternativas de combustíveis em todo mundo visando reduzir significativamente o alto índice de poluição e aumentar sua participação na matriz energética (CABRAL, 2010).

A Unica (2014) relata que o etanol é um dos combustíveis renováveis mais comuns e utilizados no Brasil sendo derivado da cana-de-açúcar (sacarose), e apresenta alta produtividade por hectare e alto rendimento como fonte energética. O país é considerado o segundo produtor mundial de etanol ficando atrás apenas dos Estados Unidos que tem sua produção através do milho (amido).

De acordo com Bragatto (2010, p. 23), “outra fonte de matéria-prima renovável esta sendo amplamente estudada para conversão em biocombustível é a biomassa lignocelulósica”. A produção do biocombustível, a partir desse resíduo, possui vários aspectos ambientais favoráveis sendo que a emissão de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) na atmosfera é compensada pela sua absorção no decorrer do desenvolvimento vegetativo de novas biomassas.

A cada ano grandes quantidades de biomassa lignocelulósica no mundo são acumuladas decorrentes da produção do setor florestal. Porém, seu destino muitas vezes é pouco valorizado representando uma perda significativa para o potencial energético. Dessa forma, o Brasil é um país que apresenta condições favoráveis quando se trata de biomassa lignocelulósica do setor florestal, pois a biomassa está disponível de forma limpa e em grandes volumes (BRAGATTO, 2010).

O estado de São Paulo se destaca como um dos principais produtores de eucalipto, tendo seu destino basicamente para a produção de celulose (indústria de papel), onde sua produtividade vem crescendo cada vez mais (ABRAF, 2013).

Na colheita da madeira para a produção de celulose, grandes volumes de biomassa lignocelulósica são gerados (cascas, galhos e ponteiros). As cascas de eucalipto representam cerca de 10 a 20% em peso da madeira coletada. E estima-se que podem ser gerados de 2,8 a 5,7 milhões de toneladas de casca de eucalipto por ano. Este material contém vários

compostos químicos, tais como: óleos essenciais, taninos, carotenoides, flavonoides, polissacarídeos, açúcares solúveis, entre outros (BRAGATTO, 2010).

Dentre esses compostos químicos, nas cascas de eucalipto encontram-se os carboidratos solúveis glicose, frutose, sacarose e rafinose que possuem alto potencial para fermentação, ou seja, produção de etanol de primeira geração (FENGEL; WEGENER, 1989).

Diante desses aspectos, a utilização da casca de eucalipto pode ser vista como alternativa para a produção de biocombustíveis contribuindo para um novo cenário energético mundial com boas condições ambientais. Portanto o presente trabalho tem como objetivo estudar as formas de produção do etanol da casca de eucalipto.

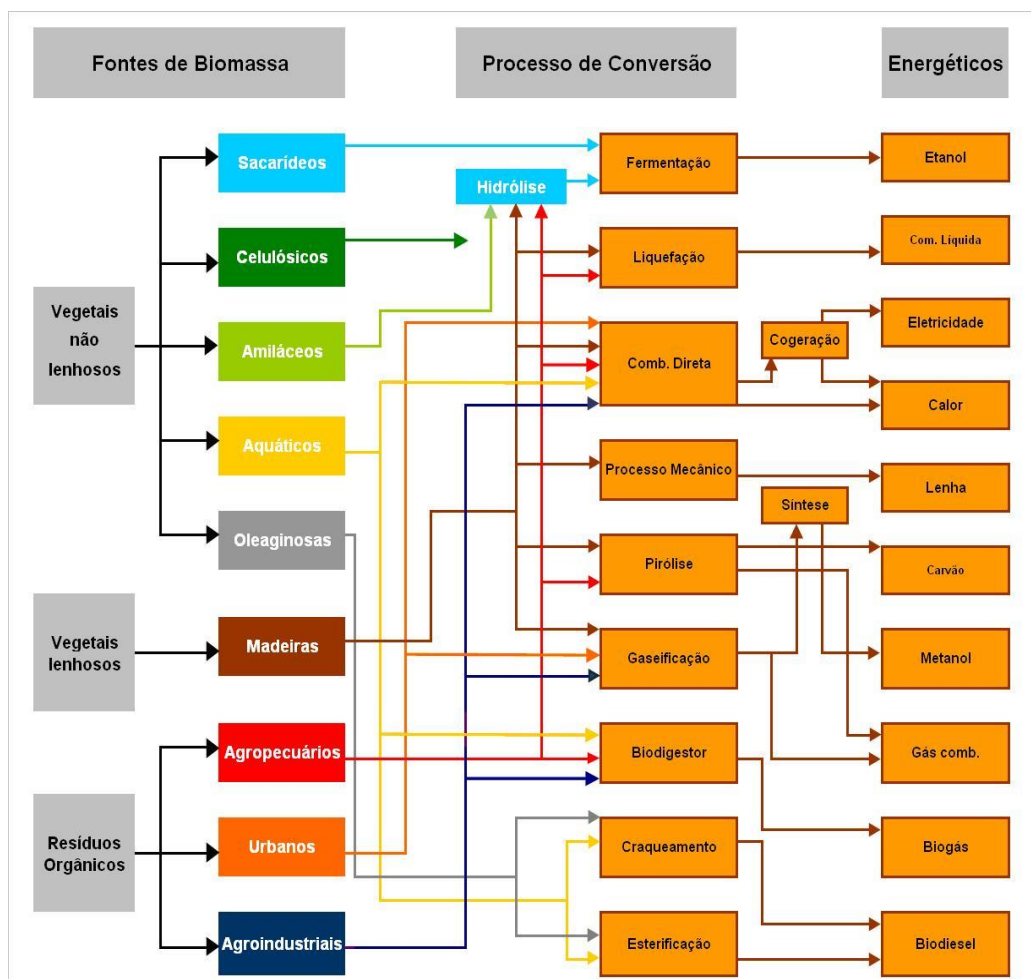
## 1. BIOMASSA

A biomassa pode ser definida como todo recurso renovável resultante da matéria orgânica, ou seja, de origem vegetal ou animal, tendo como objetivo principal sua utilização como fonte de energia (SOUZA; SORDI; OLIVA, 2002).

Atualmente, uma das principais formas de obtenção de energia através da biomassa é por meio dos resíduos orgânicos, pois se apresentam em grandes quantidades, agregam valor ao resíduo, além de possuir grande potencial nos setores: agropecuários, urbanos e agroindustriais lignocelulósicos (SOUZA; SORDI; OLIVA, 2002).

A Figura 1 apresenta o fluxograma das fontes de biomassa, bem como de seus processos de conversão e os principais produtos energéticos.

**Figura 1: Fluxograma das fontes de biomassa, processo de conversão e energéticos produzidos**



Fonte: MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, (1982)

## 1.1 Biomassa lignocelulósica

As biomassas lignocelulósicas são formadas por estruturas duras e fibrosas, sendo compostas principalmente de celulose e hemicelulose e lignina representando juntos cerca de 90% da massa seca da biomassa. Além desses componentes são encontradas outras macromoléculas formadas por alcoóis aromáticos, onde se encontram unidos através de ligações covalentes e de hidrogênio (LEE, 1997).

A composição química da biomassa lignocelulósica pode variar de acordo com o tipo de material como se observa na Tabela 1. Segundo o BNDES (2008), “a fração celulósica é um polímero linear do dímero glicose-glicose, rígido e difícil de ser quebrado. Sua hidrólise gera também glicose, cuja fermentação com *Saccharomyces cerevisiae* já é bem conhecida”.

Os carboidratos presentes na arquitetura da parede celular na forma de frações celulósicas (glicose) e hemicelulósicas (galactose, glicose, xilose) correspondem aos subprodutos que podem ser transformados em bioprodutos (BRAGATTO, 2010).

**Tabela 1: Composição química dos materiais lignocelulósicos**

<i>Componentes</i> (% MS) <sup>c</sup>	Materiais lignocelulósicos			
	<b>Bagaço de cana</b>	<b>Resíduo de milho<sup>a</sup></b>	<b>Palha de trigo</b>	<b>Eucalipto<sup>b</sup></b>
<b>Celulose</b>	39,01	37,69	32,64	48,07
<b>Xilanas</b>	22,05	21,61	19,22	10,42
<b>Arabinanas</b>	2,06	2,42	2,35	0,3
<b>Mananas</b>	0,35	0,38	0,31	1,23
<b>Galactanas</b>	0,46	0,87	0,75	0,74
<b>Lignina</b>	23,09	18,59	16,85	26,91
<b>Ácidos Urônicos</b>	2,16	2,99	2,24	4,07
<b>Cinzas</b>	3,66	10,06	10,22	1,22
<b>Extrativos</b>	3,78	5,61	12,95	4,15

<sup>a</sup> resíduo de milho (palha e sabugo)

<sup>b</sup> madeira de eucalipto (xilema)

<sup>c</sup> porcentagem de massa seca

**Fonte: CARROLL; SOMERVILLE, 2009 *apud* BRAGATTO, 2010**



### 1.3 Parede Celular

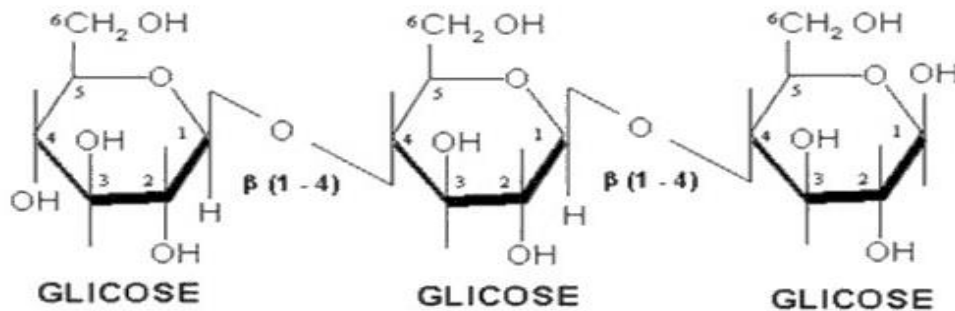
A parede celular é a principal estrutura típica da célula vegetal que distingue da célula animal, sendo formada por agrupamentos de macromoléculas de natureza heterogênea. Os principais componentes da parede celular são: celulose, hemicelulose e lignina (BRAGATTO, 2010).

#### 1.3.1 Celulose

A celulose de fórmula geral  $(C_6H_{10}O_5)_n$  é um polímero linear de cadeia longa que contém até 15.000 unidades de glicose em sua molécula, ligadas por ligações glicosídicas  $\beta$  1,4 carbono-carbono e por ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares que determinam o estado físico da substância. Além disso, a celulose representa cerca de 23% a 50% da matéria seca da biomassa lignocelulósica, sendo o principal componente da parede celular da biomassa vegetal (ARANTES; SADDLER, 2010).

A estrutura química da celulose pode ser observada na Figura 2:

**Figura 2: Estrutura química da celulose**



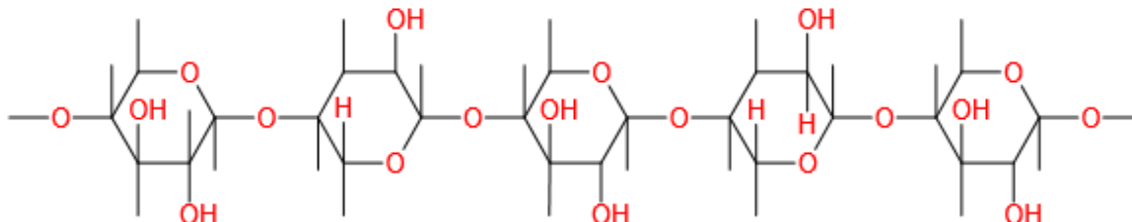
Fonte: OOCITIES, (2014)

#### 1.3.2 Hemicelulose

As hemiceluloses são polissacarídeos de cadeia ramificada de açúcares, principalmente pentoses (xilose e arabinose) e promovem a união de ligações entre a celulose e a lignina por meio de pontes de hidrogênio. A fração hemicelulósica representa cerca de 15% a 45% do material lignocelulósico seco apresentando baixa massa molecular (100-200 unidades glicosídicas) e ausência de regiões cristalinas (SUN;CHENG, 2002).

A estrutura química da hemicelulose pode ser observada na figura 3.

**Figura 3: Estrutura dos monossacarídeos que formam a hemicelulose**



Fonte: MARTINS, (2005)

No Quadro 1 encontram as principais diferenças entre celulose e hemicelulose. O seu entendimento é utilizado para a definição das estratégias do aproveitamento dessa biomassa como matérias-primas para a produção de bioetanol e outras substâncias químicas (PEREIRA JUNIOR et al., 2008).

**Quadro 1: Diferença entre celulose e hemicelulose**

CELULOSE	HEMICELULOSE
<b>Unidades de glicose unidas entre si</b>	Unidades de diferentes pentoses e hexoses ligadas entre si
<b>Alto grau de polimerização (1000 a 15000 unidades de glicose)</b>	Baixo grau de polimerização (60 a 300 unidades de açúcares)
<b>Forma arranjo fibroso</b>	Não forma arranjo fibroso
<b>Apresenta regiões amorfas e cristalinas</b>	Apresenta somente regiões amorfas
<b>É atacada lentamente por ácido inorgânico diluído a quente</b>	É atacada rapidamente por ácido inorgânico diluído a quente
<b>É insolúvel em álcalis</b>	É solúvel em álcalis

Fonte: PEREIRA JUNIOR. et al., 2008

Portanto, as cadeias de hemicelulose são mais suscetíveis à hidrólise do que a celulose devido ao seu caráter relativamente amorfo (FENGEL; WEGENER, 1989).

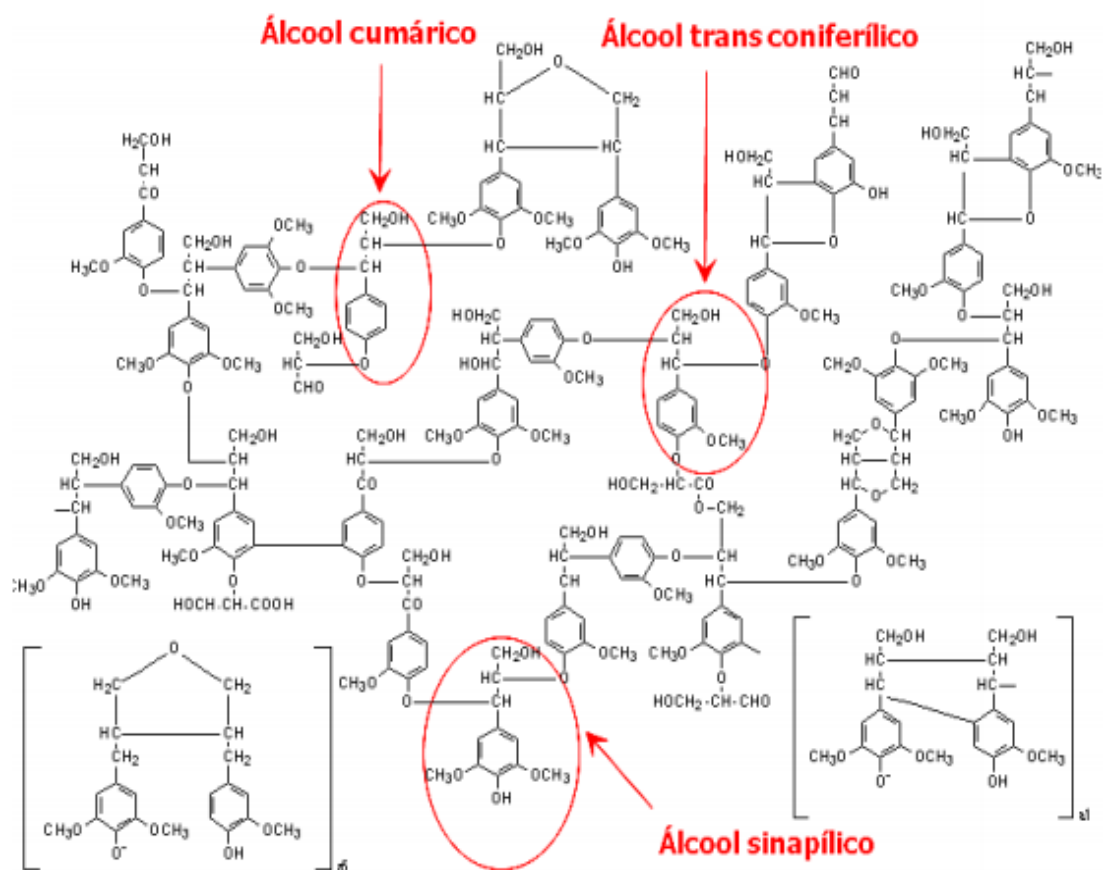
### 1.3.3 Lignina

A lignina é o segundo biopolímero mais abundante dos materiais lignocelulósicos, sendo superado apenas pela celulose. Sua estrutura celulósica representa cerca de 15% a 30% do seu peso seco ausente de moléculas simples de açúcar. Consequentemente, não é objeto de rotas fermentativas para a produção de bioetanol, porém tem papel fundamental no processo

de hidrólise. A lignina apresenta uma estrutura amorfa e é composta por unidades de fenilpropano formando uma matriz complexa com a celulose e a hemicelulose (TAHERZADEH, 2008).

Conforme Balogh (1989), a lignina é formada a partir da condensação oxidativa de três precursores primários fenil-propano como, por exemplo: álcool cumárico, álcool trans coniferílico e álcool sinapílico como são mostrados na Figura 4.

Figura 4: Estrutura de um tipo de lignina



Fonte: PEREIRA JR et al., 2008

A lignina é considerada um material orgânico que possui um dos maiores estoques de energia da natureza devido suas estruturas químicas aromáticas. Além disso, é considerado um valioso insumo para a indústria química (PEREIRA et al., 2008).

## 1.4 Biomassa lignocelulósica como fonte para produção de etanol de segunda geração

Além da casca de eucalipto, existem outros resíduos da agroindústria brasileira que podem ser aproveitados para a produção de etanol de segunda geração, tais como: bagaço e palha de cana de açúcar.

### 1.4.1 Bagaço de cana de açúcar

No Brasil, os estudos realizados na produção de biocombustíveis a partir da biomassa lignocelulósica residual são voltados principalmente para o bagaço de cana de açúcar (UNICA, 2013).

O bagaço da cana de açúcar (Figura 5) é um subproduto proveniente da moagem da cana e pode ser considerado como maior resíduo da agricultura sucroalcooleira. Estima-se que a cada ano são produzidos 128 milhões de toneladas de bagaço e cada tonelada de cana moída são gerados aproximadamente 240 kg de bagaço. Sendo que grande parte é utilizado em caldeiras nas usinas para geração de energia (UNICA, 2013).

Desta forma, há ainda uma quantidade excedente de bagaço na qual pode ser aplicado em tecnologia para produção de biocombustível. Assim, a utilização desse excedente pode suprir o abastecimento de etanol nas usinas (GÁMES, *et al.*, 2006).

**Figura 5 – Bagaço da cana**



Fonte: OLIVEIRA, 2013

### 1.4.2 Palha da cana de açúcar

O avanço do desenvolvimento tecnológico alcançado no setor agroindustrial na produção de etanol vem permitindo o aproveitamento da coleta total da cana. O bagaço já é utilizado para produção de combustível e atualmente há um incentivo para utilização integral da palha de cana de açúcar, mostrado na Figura 6 (SANTOS *et al.*, 2012).

**Figura 6 – Palha da cana**



**Fonte: CESAR, 2008**

A produção média da cana no Brasil é de 85 toneladas por hectare onde são gerados aproximadamente 140 kg de palha para cada tonelada de cana. Além disso, a palha representa cerca de 15% do peso dos colmos da cana madura e 12% quando seca. Já em termos energéticos a palha representa um terço da energia potencial da cana de açúcar (SANTOS *et al.*, 2012).

### 1.4.3 Eucalipto

O eucalipto (do grego, eu + καλύπτω = “verdadeira cobertura”) é a definição comum das varias espécies vegetais do gênero *Eucalyptus* mesmo que o nome ainda se aplique a outros gêneros de mirtáceas<sup>1</sup>. A maioria dessas espécies é originária da Austrália e tem facilidade de se adaptar em todas as condições climáticas (BINKLEY *et al.*, 2003).

O eucalipto no Brasil apresenta várias vantagens em comparação a outras espécies florestais utilizadas no mundo para produção de celulose. Isso se deve ao clima favorável e

---

<sup>1</sup> Família de árvores e arbustos com folhas ou flores odoríferas, da qual fazem parte os eucaliptos.

aos avanços nas pesquisas tecnológicas no setor florestal. O eucalipto nacional apresenta menor ciclo de crescimento em relação a outras árvores, conforme o Tabela 2, sendo que a produção de celulose, o eucalipto é colhido após 7 anos de plantio atingindo até 35 metros de altura (BRACELPA, 2010).

**Tabela 2: Comparação de rotação e rendimento de árvores**

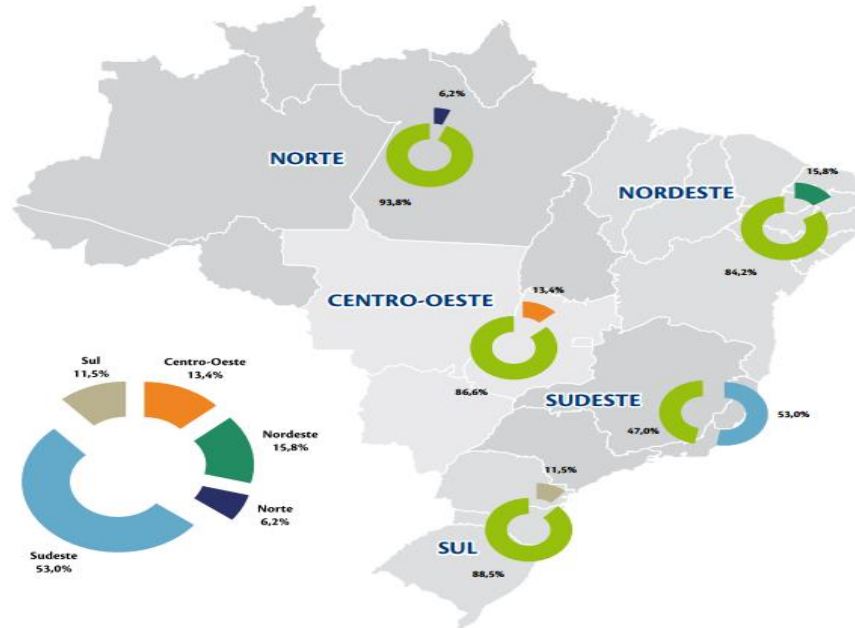
<b>Árvore</b>	<b>País</b>	<b>Rotação (anos)</b>	<b>Rendimento (m<sup>3</sup>/ha ano)</b>
Eucalipto	Brasil	7	41
Eucalipto	África do Sul	8-10	20
Eucalipto	Chile	10-12	30
Eucalipto	Portugal	12-15	12
Eucalipto	Espanha	12-15	10
Bétula	Suécia, Finlândia	35-40	4
Pinos spp	Brasil	15	35
<i>Pinus radiata</i>	Chile	25	22
<i>Pinus radiata</i>	Nova Zelândia	25	22
<i>Pinus elliottii</i>	EUA	25	10
Pinus de Oregon	Canadá (costa)	45	7
<i>Picea abies</i>	Suécia, Finlândia	70-80	4
<i>Picea glauca</i>	Canadá	55	3
<i>Picea mariana</i>	Canadá (leste)	90	2

**Fonte: BRACELPA, 2010**

Os principais aspectos para a utilização do eucalipto é a localização do plantio e o comportamento da espécie. Da área plantada com eucalipto no Brasil, cerca de 53% esta concentrado na Região Sudeste, sendo uma das principais áreas concentradas no país, como é mostrado na figura 7 (EMBRAPA, 2007).

A produção de celulose provém basicamente de florestas plantadas apesar de alguns países da Ásia, Europa e América do Norte ainda utilizarem florestas nativas. No Brasil, a espécie mais plantada para este fim é o eucalipto com florestas localizadas principalmente nos estados de Minas Gerais, São Paulo, Espírito Santo, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Bahia, Pará e Maranhão (BRACELPA, 2010).

Figura 7: Área plantada com eucalipto no Brasil



Fonte: ABRAF, 2013

De acordo com os dados da Abraf (2013), o setor florestal brasileiro conta com cerca de 7,1 milhões de hectares de florestas plantadas tendo as principais espécies dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus*. Atualmente, as florestas plantadas abastecem quase 50% do mercado brasileiro de madeira e sua atividade florestal gera mais de dois milhões de empregos (BRACELPA, 2010).

## 2. INDÚSTRIA DE CELULOSE

### 2.1 Produção de celulose

A evolução da produção brasileira de celulose vem crescendo desde os anos 2000, conforme a tabela 3.

Tabela 3: Evolução da produção brasileira de celulose

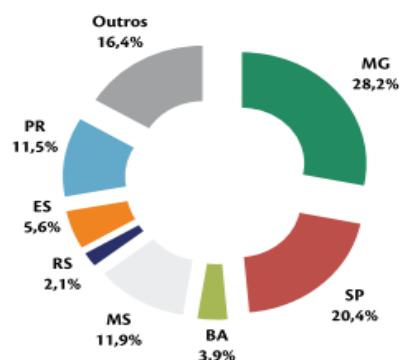
<b>ANOS</b>	<b>PRODUÇÃO DE CELULOSE (TONELADAS)</b>
<b>2011</b>	13.922
<b>2012</b>	13.977
<b>2013</b>	15.129

Fonte: ABRAF, 2013

#### 2.1.1 Estado de São Paulo

As indústrias de papel e celulose no estado de São Paulo correspondem cerca de 30% da produção concentrada de celulose no Brasil tendo o plantio de eucalipto como a principal matéria-prima neste setor. A indústria de celulose e papel colocou o estado de São Paulo como a 2º maior área de plantio de eucalipto no território nacional, com 20,4% do total, conforme a figura 8 (ABRAF, 2013).



**Figura 8: Percentual da área de plantio de eucalipto por estado em 2012**

Fonte: ABRAF, 2013

## 2.2 Resíduos Agroindustriais Gerados

Os resíduos das indústrias dos setores florestais são definidos por Bragatto (2010, p.37) como, “sobras que ocorrem no processamento mecânico, físico ou químico da madeira e que não são incorporadas ao produto final. Estes resíduos contêm alto percentual de matéria orgânica e potencial energético”.

Na indústria de celulose há geração de vários resíduos (cascas, galhos e ponteiros) no decorrer do processo. Assim, estima-se que para cada tonelada de celulose produzida 480kg desses resíduos são gerados nas indústria de base florestal (STEINER et al., 1990). O próprio autor ainda relata que a casca representa o maior volume desses resíduos.

Foelkel (2010) cita que pode-se obter 150 toneladas de cascas secas para cada mil toneladas de celulose produzidas. No estado de São Paulo, as principais empresas que utilizam madeira para produção de celulose tem como pratica de descascamento 56% no campo, 36% no pátio da indústria e 8% não precisam descascar. Dentre tais empresas, destacam-se Duratex, Ripasa, Votorantim Celulose e Papel (VCP), International Paper e Suzano. As quantidades de cascas coletadas variam entre 9-20% do volume do seu peso conforme Tabela 4.

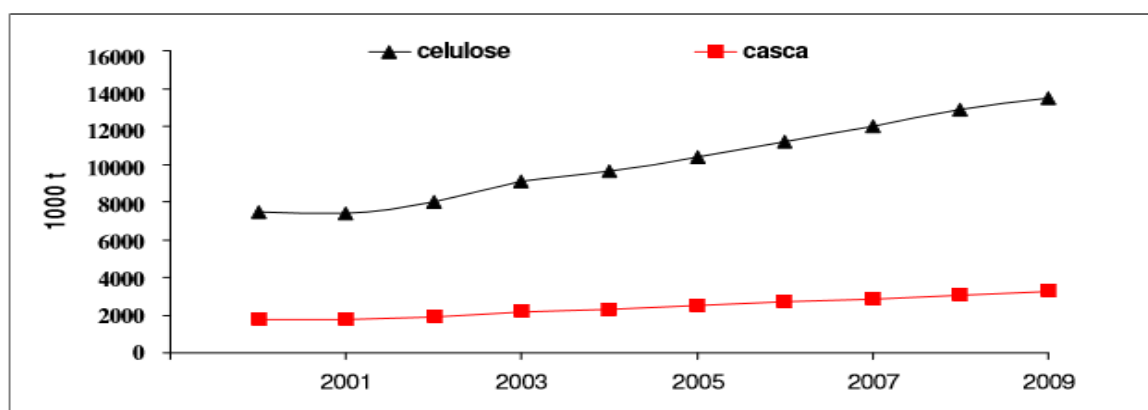
Tabela 4: Volume do peso da casca de eucalipto

Casca de Eucalipto	Peso (%)	Autores
Clones comerciais	9 – 12	Foelkel (2010)
Comercial coletado	10 – 20	Husch et al. (1972)
<i>E.grandis x E.urophylla</i> (9 anos)	10,1	Miranda et al. (2002)
<i>E.grandis</i> (7 anos)	14,4	Seixas et al. (2005)
Coletada para produção de celulose	15 – 20	Yadav et al. (2002)
Coletada da madeira	10 – 15	Sjostrom (1993)

Fonte: Adaptado de BRAGATTO, 2010

Contudo, conforme Bragatto (2010), para a produção de uma tonelada de celulose são necessárias duas toneladas de madeira, resultando 12 % de casca de eucalipto. Assim, o autor destaca que no ano de 2009, foram gerados 3,24 milhões de toneladas de casca, uma vez que a produção de celulose neste ano foi de 13,315 milhões de toneladas, como pode ser visto na Figura 9.

Figura 9: Produção de celulose anual e casca de eucalipto no Brasil (2000-2009)



Fonte: BRAGATTO, 2010

Dessa forma, o aproveitamento dos resíduos agroindustriais pode ser destinado para a produção de combustíveis renováveis, produtos químicos e geração de energia elétrica. Sua disponibilidade pode resolver os problemas gerados através dos acúmulos de resíduos em pátios industriais e meio ambiente, como a contaminação do solo e rios (FERREIRA LEITÃO et al., 2010).

### 2.2.1 Casca de eucalipto

A casca (Figura 10) é um material com estrutura anatômica muito importante para toda a árvore, pois possui tecidos específicos que protegem o xilema contra danos mecânicos e contra ações do ambiente, como por exemplo, o fogo. Esses tecidos servem para transportar a seiva orgânica composta de açúcares (sacarose, frutose, glicose), proteínas, nutrientes minerais e outros compostos além de dar suporte e resistência a árvore (FOELKEL, 2010).

**Figura 10: Casca de eucalipto**

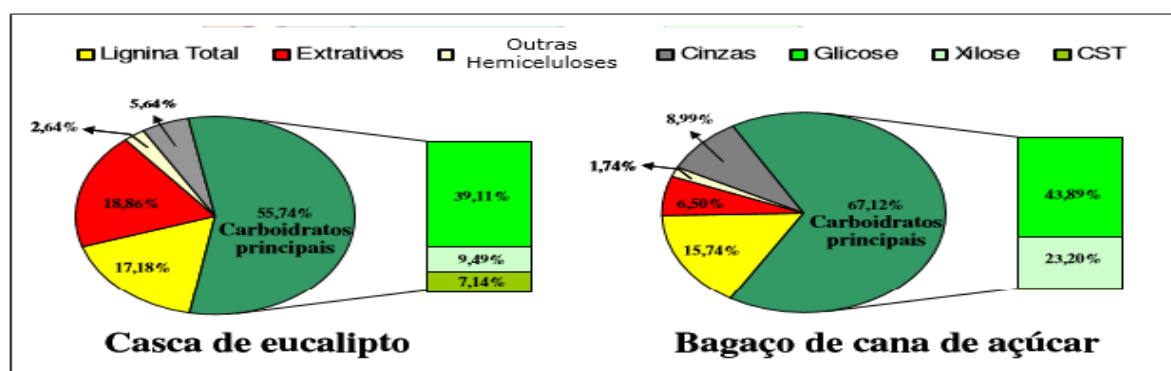


Fonte: CI FLORESTAS, 2011

As cascas das espécies de eucalipto apresentam componentes estruturais parecidos aos outros materiais lignocelulósicos existentes como o bagaço de cana, apresentando também um polímero linear que durante a hidrólise produz monômeros de D-glicose (KLEMM et al., 2005 *apud* BRAGATTO, 2010).

A Figura 11 apresenta a composição química da casca de eucalipto e do bagaço de cana. Nesta, observa-se que a casca de eucalipto é uma biomassa promissora para a produção de monossacarídeos fermentescíveis devido a sua semelhança em composição química o que indica a possibilidade de adaptação dos processos de hidrólise empregados para a cana-de-açúcar e por apresentar também mais de 50% de carboidratos em sua biomassa (BRAGATTO, 2010).

**Figura 11: Composição química da casca de eucalipto e bagaço de cana-de-açúcar**



Fonte: BRAGATTO, 2010

Contudo, de acordo com Folkel (2010), a casca de eucalipto apresenta altos teores de cinzas o que pode acarretar sérios problemas para a indústria quando utilizada para a queima direta. As cinzas tendem a obstruir a passagem de ar comburente nas grelhas. Além disso, a casca de eucalipto apresenta uma quantidade maior de extrativos em comparação ao bagaço de cana devendo ser retirado do meio reacional após o processo de pré-tratamento. Os extrativos são grandes inibidores da hidrólise enzimática para a conversão dos polissacarídeos em monossacarídeos.

### **2.3 Produção de Etanol de Casca de Eucalipto**

A utilização dos resíduos agroindustriais como substrato para o desenvolvimento de produtos de alto valor agregado pode ser considerada uma opção atrativa para o setor industrial, pois estes resíduos são abundantes, renováveis e de baixo custo. Nos últimos anos vários estudos vêm sendo realizados com o objetivo de produzir etanol a partir da biomassa lignocelulósica. A casca de eucalipto aparece como fonte promissora entre os diversos resíduos lignocelulósicos estudados para a produção de biocombustíveis (BRAGATTO, 2010).

Além disso, o Brasil vem se destacando como uma fonte produtora de tecnologia para a produção de etanol de segunda geração (E2G), porém ainda serão necessários muitos anos de pesquisa para que o domínio completo desta tecnologia seja equiparado ao domínio tecnológico existente na produção de etanol de primeira geração utilizando o caldo da cana-de-açúcar (BRAGATTO, 2010).

O custo de produção para o E2G é uma das principais dificuldades encontradas para a sua aplicação no setor industrial uma vez que para o tratamento da matéria-prima sendo utilizado um coquetel enzimático utilizado para a sacarificação dos polissacarídeos sendo os principais fatores na determinação do custo final (BRAGATTO, 2010).

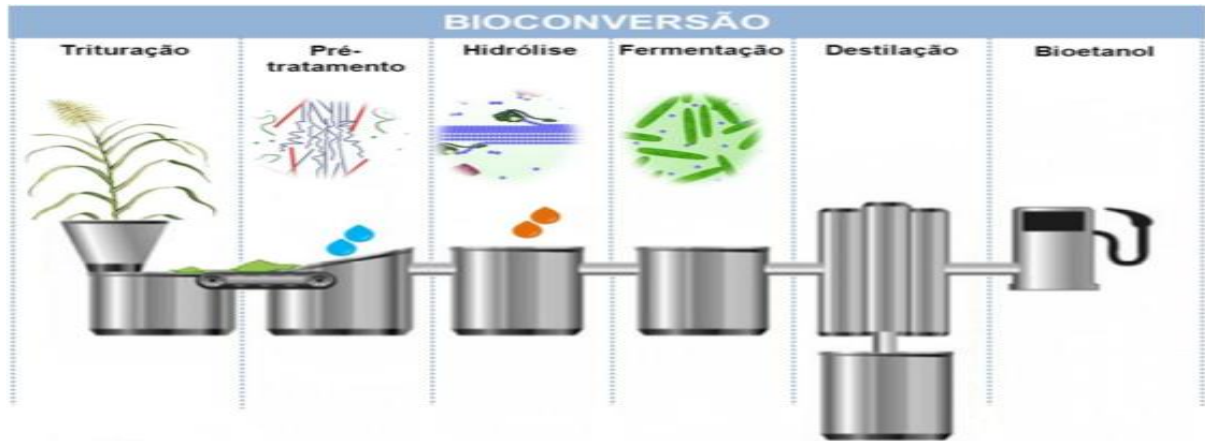
A figura 12 ilustra a tecnologia envolvida na conversão da biomassa lignocelulósica em bioetanol. Esta conversão envolve basicamente três etapas principais: pré-tratamento, hidrólise e por último a etapa de fermentação da glicose em etanol.

O processo de produção de etanol a partir do eucalipto é realizado por meio dos inúmeros compostos químicos (açúcares solúveis) sem atacar a parede celular, tendo como produto final o etanol de primeira geração (BRAGATTO, 2010).

Após a remoção desses açúcares solúveis fermentescíveis, ainda sobra um resíduo sólido que, ao passar pelo processo de pré-hidrólise e hidrólise, poderá ser convertido em

etanol de segunda geração e conseqüentemente aumentará a produção de etanol. A figura 12 ilustra a rota tecnológica da biomassa lignocelulósica para a produção de bioetanol (ALVES, 2011).

**Figura 12: Esquema das etapas do processo de bioconversão de açúcares em bioetanol**

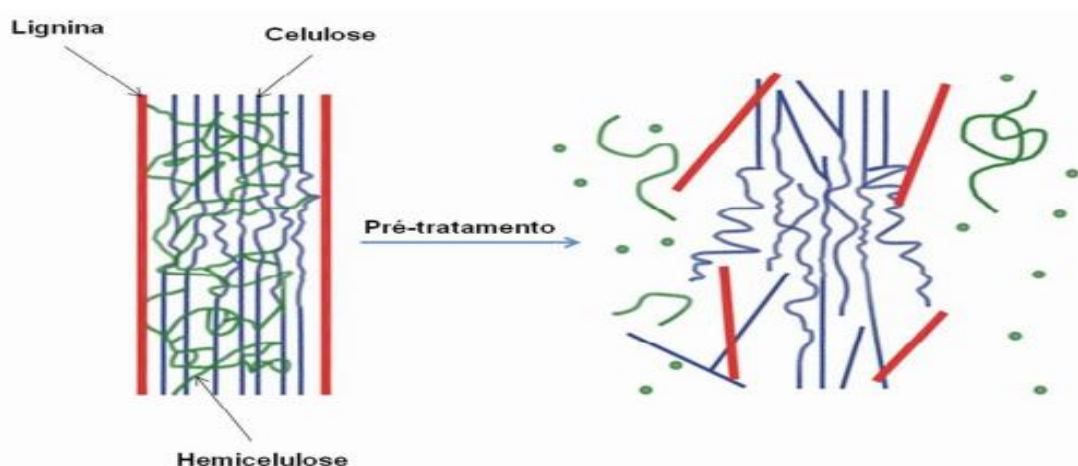


Fonte: ALVES, 2011

### 3. PRÉ-TRATAMENTO

O pré-tratamento é a primeira etapa para conversão dos resíduos lignocelulósicos em etanol. Seu objetivo é expor a biomassa às enzimas hidrolíticas (tem a função de converter os polímeros de carboidratos em açúcares fermentescíveis) alterando a estrutura da biomassa lignocelulósica e elevando ao máximo a área de superfície de contato tornando a celulose mais disponível para as enzimas. O pré-tratamento esquematizado na figura 13 consiste na remoção da hemicelulose e dos extrativos do composto lignocelulósico diminuindo a cristalinidade da celulose além de aumentar a porosidade e a área superficial da biomassa. (MOSIER et al., 2005).

**Figura 13: Esquema das transformações da biomassa lignocelulósica durante o pré-tratamento**



Fonte: MOSIER et al., 2005

O pré-tratamento é uma fase indispensável para retirada das barreiras recalcitrantes a fim de aumentar a digestibilidade da celulose, por meio da alteração da sua composição e estruturas físicas, como: retirada da hemicelulose e da lignina, aumento da área superficial interna das partículas, diminuição do grau de polimerização, ampliação do volume dos poros e diminuição do tamanho das partículas, fazendo com que sejam suscetíveis para conversão em produtos como etanol e outras substâncias químicas (ZHU et al., 2008).

Esse processo que desorganiza o complexo lignocelulósico pode ser feito por meios físicos, físico-químicos, químicos ou biológicos podendo acontecer junto ou seguido por outros processos de hidrólise (HARMSEN et al., 2010).

As biomassas lignocelulósicas se mostram como um material muito heterogêneo com composições diferentes. Com isso, determinar um único pré-tratamento como sendo o melhor é uma missão impossível, fazendo com que a escolha dependa da origem do material a ser usado, bem como a finalidade da utilização do hidrolisado (GIRIO et al., 2010).

Existem muitas tecnologias para solubilização da hemicelulose e da lignina, dentre elas se destacam: o pré-tratamento ácido, pré-tratamento hidrotérmico, pré-tratamento organossolve, pré-tratamento explosão a vapor e pré-tratamento alcalino que serão explicados a seguir.

### **3.1 Pré-Tratamento Ácido**

No pré-tratamento ácido, utiliza-se na reação do material lignocelulósico ácidos com concentrações entre 0,2 a 2,5 % m/m e temperaturas entre 120 e 220°C. A reação pode ocorrer em segundos ou horas (TAO et al., 2011, MENON et al., 2012).

As maiores vantagens em relação a custos e seriedade do processo é o baixo consumo de ácido, além da liberação de nutrientes indispensáveis para o processo de fermentação, como por exemplo o enxofre e fósforo resultantes do uso de ácido sulfúrico/fosfórico (GALBE; ZACCHI, 2002; ZHANG et al., 2012). Dentre as variedades de ácidos utilizados para esse pré-tratamento, destaca-se o ácido sulfúrico e o ácido fosfórico devido ao custo e eficiência (SAMNIGRAHI, 2011, BENSAH; MENSAH, 2013).

Neste pré-tratamento, a hemicelulose é solubilizada do material lignocelulósico com ação da xilana, pois as glucomanas são relativamente estáveis no meio ácido (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

O destaque desse tratamento se dá pelo alto desempenho na recuperação da fração hemicelulósica. Porém, possui como inconveniente a subsequente transformação dos açúcares monoméricos em furfural, ácido acético, ácido fórmico e ácido urônico os quais possuem grande potencial inibitório do processo fermentativo. (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

### **3.2 Pré-Tratamento Hidrotérmico**

No pré-tratamento hidrotérmico é utilizado um solvente ambientalmente vantajoso (água) no processo e não precisa da ação de catalizadores ou reatores especiais resultando assim em um processo reacional interessante para várias aplicações (VAN et al., 1996).

Durante o processo a água age como um ácido fraco liberando no meio o íon hidroxônio. A faixa de temperatura para este processo é entre 160 e 240°C (ALVIRA et al., 2010).

A extração da Hemicelulose é realizada principalmente na forma oligomérica e as quantidades alteram consideravelmente de acordo com o aumento da severidade do processo em razão à degradação das cadeias de açúcares. No entanto, nas fases reacionais seguintes, os íons hidroxônio originados pela ionização do ácido acético também são capazes de agir como catalisadores na degradação de polissacarídeos. Como resultado, tem-se a formação de compostos indesejáveis, dentre eles estão os aldeídos (furfural), resultantes da desidratação de pentoses e 5-hidroximetilfurfural (HMF) da desidratação de hexoses (GARROTE et al., 2007).

O Furfural e HMF também são produzidos no decorrer do processo de pré-tratamento hidrotérmico, mas em proporções significativamente pequenas quando comparado ao pré-tratamento ácido (DU et al., 2010).

Esse pré-tratamento confere simplicidade e baixo custo operacional associado à alta solubilização de hemicelulose, aumento da digestibilidade da celulose, pouca formação de produtos de degradação de açúcares e solubilização parcial da lignina (MOSIER et al 2005).

### **3.3 Pré-Tratamento por explosão a vapor**

O pré-tratamento por explosão a vapor constitui na submissão do material lignocelulósico em altas pressões em um sistema saturado com vapor seguidamente de uma descompressão explosiva. (SUN; CHENG, 2002).

É submetido entre 160-260°C por alguns segundos antes do material ser exposto à pressão atmosférica. Isso provoca o enfraquecimento da estrutura lignocelulósica e a exposição das fibras celulósicas à conversão enzimática (SUN; CHENG, 2002; ROCHA et al., 2012).

No decorrer do pré-tratamento, o vapor entra nas células da biomassa ocasionando a hidrólise da hemicelulose e modificando alguns fragmentos de lignina conforme o aumento da temperatura. No geral, a hemicelulose é extraída na forma oligomérica, na qual é parcialmente hidrolisada a monossacarídeos em razão da liberação de ácidos no meio. (WEIL et al., 1998).

Ao contrário da hemicelulose, a celulose é o último composto a ser mudado no decorrer do processo de explosão a vapor e suas mudanças compreendem modificações no grau de cristalinidade e polimerização. Neste processo observa-se também a produção de HMF em razão da hidrólise da glicose derivada da celulose (ROCHA et al., 2012).



Existem muitas semelhanças entre o pré-tratamento por explosão de vapor e o hidrotérmico, porém o por explosão pode ser feito com alta concentração de sólidos o que geralmente acarreta em uma maior concentração de inibidores e produtos de degradação de açúcares no licor. Além disso, o processo por explosão necessita de pouca adição de água o que o deixa mais favorável à aplicação em escala comercial (HU; RAGAUSKAS, 2012).

### **3.4 Pré-Tratamento Organossolve**

O pré-tratamento organossolve envolve a adição de solventes aquosos e orgânicos na reação como metanol, etanol, acetona, etileno glicol, tetrahidrofurfuril álcool, entre outros, com ou sem a ação de um catalizador seja uma base, um ácido ou um sal. A faixa de temperatura operacional é de 180-195°C, com intervalo de reação entre 30 a 90min e concentração de solvente entre 35-70% (HALLAC et al., 2010).

São obtidas três frações no decorrer do pré-tratamento: uma lignina de alta pureza, um licor hemicelulósico possuindo pentoses e hexoses e uma celulose sólida relativamente pura conforme o tipo de solvente, catalisador e condições de processo empregado. (PAPATHEOFANOUS et al., 1995).

A hemicelulose é transformada em compostos solúveis como oligossacarídeos, monossacarídeos e ácido acético. O ácido formado pode agir como catalisador na quebra das ligações do complexo lignina-carboidrato tendo como resultado a alta remoção de lignina com valores maiores que 70% e solubilização mínima de celulose, de aproximadamente 2%. Ainda possui a formação de furfural em razão da desidratação das pentoses (KUMAR et al., 2009).

A celulose é em parte hidrolisada em alguns fragmentos que permanecem insolúveis no meio e a lignina é hidrolisada em alguns fragmentos de pequena massa molar que as deixam solúveis no meio etanol-água (MESHGINI; SARKANEN, 1989).

As transformações contidas no processo organossolve com álcoois inclui; hidrólise das ligações internas da lignina e das ligações lignina-hemicelulose; hidrólise das ligações glicosídicas da hemicelulose e redução do grau de polimerização da celulose conforme as condições do processo. A degradação de monossacarídeos em furfural e HMF e condensação dos fragmentos de lignina é observado neste processo (CHUM et al., 1985).

Ao ser comparado aos outros tipos de pré-tratamentos de biomassa vegetal, o organossolve apresenta-se favorável em razão do potencial de obtenção de frações puras para transformação de insumos químicos de grande valor agregado no contexto de biorrefinarias. Além disso a capacidade de recuperação dos solventes orgânicos usados no processo e a facilidade na recuperação da lignina e dos carboidratos contidos na fração líquida são fontes

favoráveis ao uso deste processo. Uma vez considerado o uso de todos os compostos da biomassa, esse processo se destaca como o mais vantajoso (ZHAO et al., 2009).

Porém, possuem alguns inconvenientes como por exemplo: o requerimento de uma lavagem antes da lavagem do sólido com água, com solventes orgânicos que não permitem a reprecipitação da lignina dissolvida no meio e, o elevado custo dos solventes orgânicos, o que acarreta a necessidade da recuperação e reutilização máxima, tendo como resultado um aumento do consumo energético. Tem ainda a necessidade de o processo ser feito em sistemas fechados e controlados, em razão da volatilidade dos solventes, devido ao risco de ignição e explosões (ZHAO et al., 2009).

### **3.5 Pré-Tratamento Alcalino**

Nesse pré-tratamento ocorre a mistura do material lignocelulósico com bases como hidróxido de sódio, cálcio, potássio ou amônia em temperatura e pressão específicas com o objetivo de quebrar as ligações de éster e glicosídicas do meio. Isso tem como resultado a fragmentação da estrutura da lignina, inchamento e diminuição da cristalinidade da celulose (MENON et al., 2012; ZHAO et al., 2009).

O hidróxido de cálcio se destaca entre os agentes alcalinos em razão do seu baixo custo e facilidade na sua recuperação através de água carbonatada (MOSIER, 2005). Esse pré-tratamento retira principalmente a lignina e uma fração de hemicelulose tendo duas correntes no processo que são: uma fração líquida contendo hemicelulose dissolvida, lignina e alguns compostos inorgânicos inertes e uma fração sólida tendo principalmente celulose (BENSAH; MENSAH, 2013).

Comparado ao pré-tratamento ácido, possui algumas vantagens como reações à baixa pressão e temperatura, a não necessidade de utilizar reatores especiais e a possibilidade de reciclar a solução alcalina (ROCHA et al., 2012).

No quadro 2, podemos observar a comparação de vantagens e desvantagens dos processos de pré-tratamento.

**Quadro 2: Comparação das vantagens e desvantagens de diferentes processo de pré-tratamento**

<b>Características Desejáveis</b>	<b>Ácido</b>	<b>Explosão a vapor</b>	<b>Hidrotérmico</b>	<b>Organossolve</b>	<b>Alcalino</b>
Alta solubilização de hemicelulose	++	++	++	+	+
Alta obtenção de monossacarídeos de hemicelulose	++	0	-	-/0	-/0
Alta obtenção de oligossacarídeos de hemicelulose	+	0	-	-/0	-/0
Alta recuperação de celulose	++	++	++	-	+
Aumento da digestibilidade da celulose	++	+	+	-	++
Lignina de alta qualidade	-	0/+	+	+	-
Reciclo de reagentes químicos	-	0	n.r	-	-/0/+
Baixa formação de inibidores	-	0	0	+	+
Baixos problemas de corrosão	-	0	0	-	-
Baixa demanda de reagentes químicos	-	0	++	-	-/0
Baixo custo de investimento	+	-	+	0	0/+
Baixo custo de operação	-	++	+	-	-/0
Baixo uso energético	0	0	0	0	+

<sup>+</sup> vantagem, <sup>-</sup> desvantagem, <sup>0</sup> neutro, <sup>nr</sup> não é relevante

**Fonte: adaptado de Girio et al., 2010**

### 3.6 Extrativos

Nas etapas do pré-tratamento da biomassa lignocelulósica ocorre a formação de açúcares originados da hidrólise e da dissolução da celulose e hemicelulose, porém possui também a formação de compostos que atuam como inibidores da fermentação (CAETANO e MADALENO, 2011).

Esses produtos de degradação, que são grandes inibidores da fermentação, são distribuídos em três grupos: os derivados de furano, ácidos alifáticos de baixa massa molecular e derivados fenólicos (MOON e LIU, 2012).

Em razão das altas temperaturas utilizadas nos pré-tratamentos, os açúcares formados na hidrólise, principalmente da hemicelulose, degradam-se originando os compostos derivados do furano: o furfural, que é originado pela quebra das pentoses e o 5-hidroximetilfurfural (HMF), que é formado pela quebra das hexoses. Esses inconvenientes prejudicam as paredes e membranas celulares, inibem o crescimento celular, reduzem atividades enzimáticas, causam danos para o DNA, inibem a síntese de proteínas e RNA e reduzem a produção de etanol (OLEA et al., 2012).

O ácido acético é originado pela hidrólise do grupo acetil encontrado na hemicelulose. A sua existência no meio fermentativo provoca um consumo maior de ATP pela levedura, com isso parte do ATP que utilizaria para a fermentação ou crescimento é levado para manutenção do seu pH interno (BELLIDO et al., 2011).

Os compostos fenólicos, originados pela quebra parcial da lignina, podem impedir a bioconversão, impedindo a atividade enzimática, degradando a integridade da membrana e prejudicando as suas propriedades, como a barreira seletiva (LALUCE et al., 2012).

Os estudos mostram que grande parte das leveduras são vulnerável a furfurais originados do hidrolisado, e principalmente vulnerável a combinação desses inconvenientes. Apesar do furfural ser mais tóxico do que o 5-HMF, eles agem juntos para não ocorrer o crescimento da levedura (ZHAO et al., 2009).

## 4. HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DA CELULOSE

Hidrólise é a etapa mais importante da conversão, podendo ser catalisada através de enzimas específicas (celulases) ou por meio químico (ácidos minerais). Segundo Bastos (2007), a hidrólise enzimática da biomassa lignocelulósica tem como vantagens: apresentar especificidade de reação e ausência de reações secundárias e inibidores fermentativos. Além disso, o processo não necessita de elevadas temperaturas e maiores pressões quando comparadas a hidrólise química. Contudo, sua desvantagem está relacionada a aplicação na escala industrial onde são necessárias grandes quantidades de enzimas que apresentam elevado custo (MATSUSHITA et al., 2009).

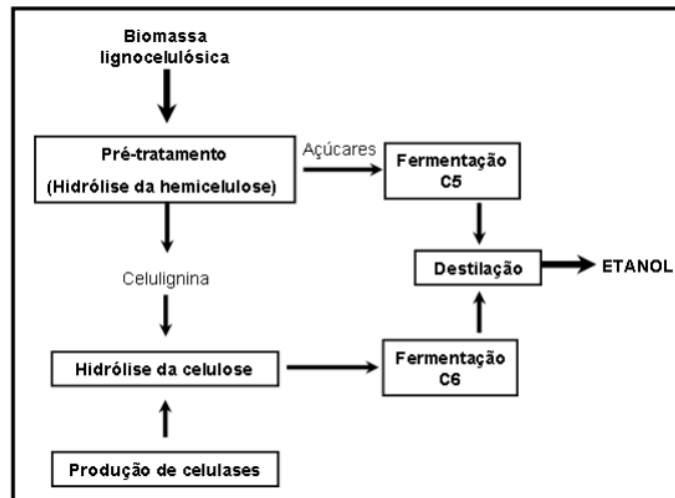
### 4.1 Fermentação

A fermentação consiste na etapa de conversão prioritária dos açúcares em etanol e gás carbônico. Essa conversão ocorre por meio da ação de leveduras (geralmente *Saccharomyces cerevisiae*) que é microorganismo mais utilizado no setor sucroalcooleiro para a produção de etanol combustível. Isso se deve a sua capacidade de metabolizar facilmente a glicose da cana-de-açúcar ou das biomassas lignocelulósicas (SILVA, 2010).

De acordo com o Silva (2010), existem várias formas de realizar a fermentação da biomassa lignocelulósica e seus principais processos utilizados são descritos a seguir:

a) **Hidrólise Separada da Fermentação (SHF):** No processo de SHF ilustrado na figura 14, a hidrólise da celulose e a fermentação das pentoses e hexoses são realizadas em reatores diferentes tendo em vista apresentar ótimas condições para o processo de hidrólise e fermentação. Após o pré-tratamento e após a hidrólise da celulose, os açúcares de 5 e 6 carbonos são fermentados e destilados.

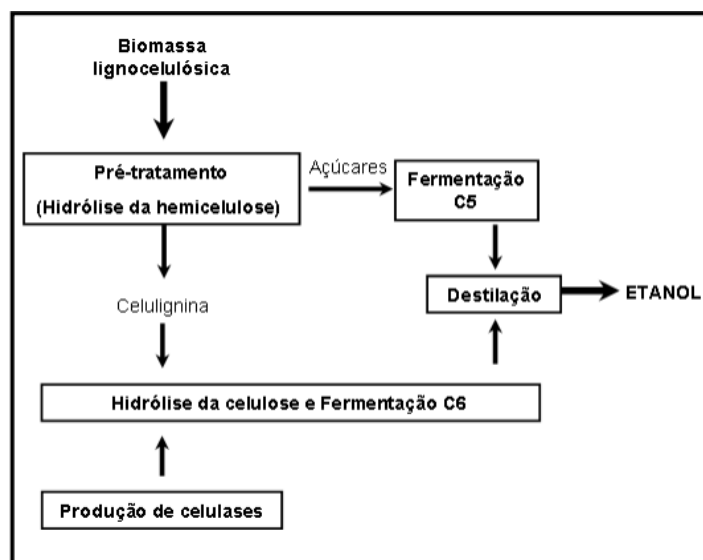
Figura 14: Esquemática do processo de Hidrólise Separada da Fermentação



Fonte: SILVA, 2010; TAHERZADEH; KARIMI, 2007

b) **Fermentação e Sacarificação Simultânea (SSF):** Neste tipo de processo esquematizado na figura 15, a hidrólise enzimática da celulose e a fermentação das hexoses são realizadas na mesma etapa. Contudo, a fermentação das pentoses continua sendo realizada em etapa separada (TAHERZADEH; KARIMI, 2007). Este processo necessita de condições adequadas de temperatura tanto para as enzimas quanto para as leveduras.

Figura 15: Esquemática do processo de Fermentação e Sacarificação Simultânea

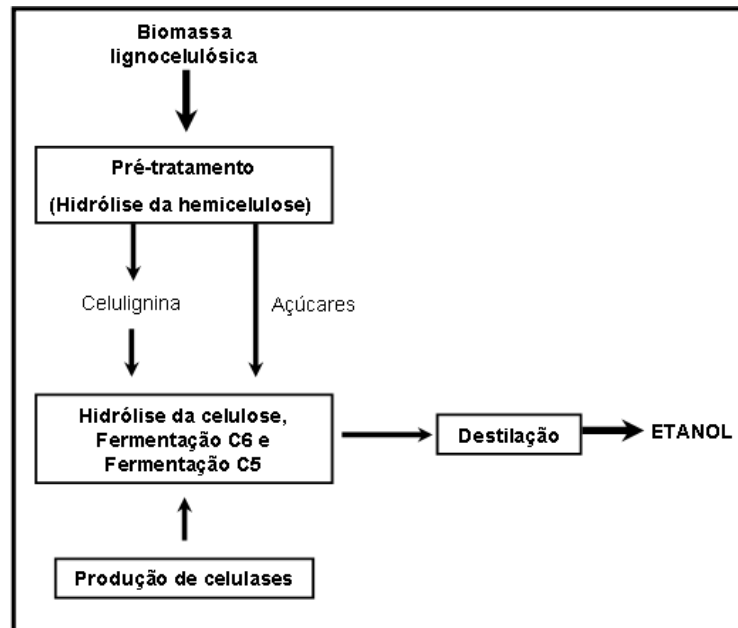


Fonte: SILVA, 2010; TAHERZADEH; KARIMI, 2007

c) **Sacarificação e Cofermentação Simultâneas (SSCF):** Neste processo ilustrado na figura 16, as etapas de hidrólise da celulose e fermentação de pentoses e hexoses ocorrem no mesmo

reator. Contudo, neste sistema deve-se adotar um processo seguro de retirada dos extrativos e apresentar microrganismos que fermentem pentoses e hexoses. Estudos em engenharia genética visam o desenvolvimento de um único microorganismo que seja capaz de fermentar ambos os açúcares

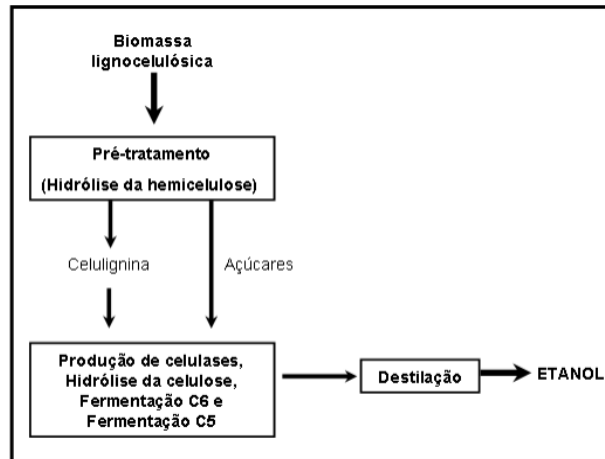
**Figura 16: Esquemática do processo de Sacarificação e Cofermentação Simultâneas**



Fonte: SILVA, 2010; TAHERZADEH; KARIMI, 2007

d) **Bioprocesso Consolidado (CPB):** A fermentação dos açúcares por meio da CPB ilustrada na figura 17 apresenta um esquema de produção muito diferente dos processos descritos anteriormente por apresentar quatro etapas em uma única. Além disso, a produção das enzimas hidrolíticas da celulose ocorre no mesmo reator de hidrólise e a fermentação dos açúcares acontece através do mesmo microorganismo. Nos outros processos é inevitável o uso de um reator específico para a produção das enzimas ou utiliza-se de enzimas de um produtor externo (TAHERDAZEH; KARIMI, 2007).

**Figura 17: Esquemática do processo de Sacarificação e Cofermentação Simultâneas**



Fonte: SILVA, 2010; TAHERZADEH; KARIMI, 2007



## 5. VIABILIDADE DA PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DA CASCA DE EUCALIPTO NO ESTADO DE SÃO PAULO

O conteúdo presente neste capítulo foi elaborado em 2014 para apresentação no CICFAI.

### 5.1 Estimativa da Produção de Etanol

A estimativa da produção de etanol consiste em determinar a quantidade de litros de combustível, através da casca de eucalipto.

*Determinar a quantidade de celulose produzida no estado de São Paulo;*

$$\textit{Prod. celulose no estado SP} = \% \textit{ estado de SP} \times \textit{Prod. brasileira de celulose} \quad [1]$$

sendo:

*% estado de SP* = representa cerca de 30% da produção de celulose (ABRAF, 2013).  
*média da produção brasileira de celulose* (2011 a 2013) = 14.342 mil toneladas de celulose por ano (ABRAF, 2013).

$$\textit{Prod. celulose no estado SP} = \% \textit{ estado de SP} \times \textit{Prod. brasileira de celulose}$$

$$\textit{Prod. celulose no estado SP} = 0,3 \times 14,342$$

$$\textit{Prod. celulose no estado SP} = 4,302 \textit{ mil toneladas de celulose}$$

*Calcular a quantidade de casca de eucalipto coletada na produção de celulose;*

$$\textit{Casca de eucalipto} = \textit{Produção de celulose (t)} \times 0,243(t) \quad [2]$$

sendo:

1 tonelada de celulose = 2 toneladas de madeira (12,15% em casca de eucalipto), assim, para produção de 1 tonelada de celulose = 0,243 toneladas de eucalipto (BRAGATTO, 2010).

$$\textit{Casca de eucalipto} = \textit{Produção de celulose (t)} \times 0,243(t)$$

$$\textit{Casca de eucalipto} = 4,302 \times 0,243$$

$$\textit{Casca de eucalipto} = 1.045,386 \textit{ milhões de toneladas de casca de eucalipto}$$

*Estimativa da produção de etanol;*

**1ª geração**

$$\text{Prod. de etanol 1ª geração de casca de eucalipto} = (\text{Quantidade de casca} \times 0,25) \times 106,5 \quad [3]$$

sendo:

25% da quantidade da casca = produção de etanol de 1ª geração (BRAGATTO, 2007).

1 tonelada de casca de eucalipto = 200 kg açúcares = 106,5 litros de etanol de primeira geração (BRAGATTO, 2007).

$$\text{Prod. de etanol 1ª geração de casca de eucalipto} = (\text{Quantidade de casca} \times 0,25) \times 106,5$$

$$\text{Prod. de etanol 1ª geração de casca de eucalipto} = (1.045,386 \times 0,25) \times 106,5$$

$$\text{Prod. de etanol 1ª geração de casca de eucalipto} = 27.833,402 \text{ milhões de litros}$$

**2ª geração**

$$\text{Prod. de etanol 2ª geração de casca de eucalipto} = (\text{Quantidade de casca} \times 0,75) \times 94 \quad [4]$$

sendo:

75% da quantidade da casca = produção de etanol de 2ª geração (BRAGATTO, 2007).

1 tonelada de casca de eucalipto livre = 94 litros de etanol celulósico (BRAGATTO, 2007).

$$\text{Prod. de etanol 2ª geração de casca de eucalipto} = (\text{Quantidade de casca} \times 0,75) \times 94$$

$$\text{Prod. de etanol 2ª geração de casca de eucalipto} = (1.045,386 \times 0,75) \times 94$$

$$\text{Prod. de etanol 2ª geração de casca de eucalipto} = 73.699,713 \text{ milhões de litros}$$

**Total**

$$\text{Produção total de etanol de casca de eucalipto} = \text{Etanol 1ª geração} + \text{Etanol 2ª geração} \quad [5]$$

$$\text{Produção total de etanol de casca de eucalipto} = \text{Etanol 1ª geração} + \text{Etanol 2ª geração}$$

$$\text{Produção total de etanol de casca de eucalipto} = 27.833,402 \text{ milhões} + 73.699,713 \text{ milhões}$$

$$\text{Produção total de etanol de casca de eucalipto} = 101.533,115 \text{ milhões de litro de etanol}$$

Com os dados da quantidade de celulose produzida nos últimos anos no Brasil, obteve-se a média da quantidade de celulose produzida no estado de São Paulo, no qual representa 30% do valor total. Diante disso, após obter a quantidade da produção de celulose no estado, foi realizado o cálculo para determinar o volume de casca de eucalipto que é resultante do processamento da madeira das indústrias neste setor. Consequentemente, calculou-se também a estimativa para a produção de etanol a partir da casca de eucalipto. Considerando que a produção média de casca de eucalipto no estado de São Paulo gera cerca de 1.045,386 milhões de toneladas por ano, e que 25% (246,7 mil toneladas de casca) poderiam ser

utilizadas para produção de etanol de primeira geração e os outros 75% (740,3 mil toneladas de casca) para produção de etanol de segunda geração, pode-se produzir aproximadamente 101.533,115 milhões de etanol anualmente no estado de São Paulo a partir dos resíduos da produção de celulose.

Com esses cálculos, conclui-se que com a produção média de 101.533,115 milhões de etanol anualmente a partir da casca de eucalipto, sua pratica pode se tornar aceitável pela necessidade de uma nova fonte de combustível e viável caso seja investido para utilização em grande escala nas indústrias do estado de São Paulo.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A vantagem do meio ambiente em relação ao uso de etanol é significativa: em torno de 2,3 t de CO<sub>2</sub> não são mais emitidas por tonelada de etanol, usado no lugar do combustível fóssil.

Com o elevado preço do petróleo nos principais mercados internacionais, e consequentemente seus derivados, a intensa concentração de gases efeito estufa na atmosfera e as consequências do aquecimento global e sendo a questão energética estratégica para o desenvolvimento, bem estar e segurança das nações, essas buscam por fontes alternativas, renováveis e limpas, dentre todas as opções o etanol se apresenta como uma opção viável.

A utilização do bioetanol como combustível apareceu como uma opção para substituir os recursos fósseis e consequentes diminuir emissões excessivas de gases de efeito estufa. A sustentabilidade desta opção parte do princípio que todo o CO<sub>2</sub> liberado na queima de produtos da biomassa é reciclado através da fotossíntese, responsável pelo crescimento desta biomassa.

O etanol celulósico a partir da casca de eucalipto é um excelente negócio que começa a tomar forma no Brasil. Esta matéria-prima apresenta altos rendimentos alcoólicos, baixo custo de logística, condições climáticas favoráveis, não passa por períodos de entressafra e também não compete com as indústrias de alimentos, sendo fator de extrema importância ao comparar com a cana de açúcar.

No aspecto ambiental, as cascas sendo tratadas corretamente faz com que evite grandes impactos ambientais, tais como, acúmulo de gases de efeito estufa na atmosfera. Porém, no aspecto tecnológico apresenta limitações e custo elevado em relação ao processo de etanol de segunda geração, uma vez que a cana-de-açúcar é o principal investimento neste setor.

As dificuldades da produção de etanol celulósico estão relacionadas com os métodos de pré-tratamentos, são relativamente etapas mais caras e menos tecnológicas do método de conversão de biomassas para carboidratos fermentescíveis. Os altos custos são por conta do uso de reagentes químicos, que precisam de reatores com grande resistência a corrosão. Porém existem muitas pesquisas para minimizar esses custos de produção.

Sendo assim, não podemos deixar de investir em outras fontes de combustíveis como o eucalipto e outras plantas lignocelulósicas, sendo que o mesmo geraria novos empregos para a

população e não competiria com o etanol comum, e sim seria uma alternativa de combustível em grande escala industrial em períodos de entressafra nas usinas de cana-de-açúcar.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, R. E. **Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas por meio de técnicas espectroscopias e microscópicas ópticas de alta resolução.** 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo. São Paulo.
- ALVIRA, P., et al. **Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review.** *Bioresour Technol.* Vol. 101, p. 4851–4861, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS (ABRAF). **Anuário estatístico da ABRAF 2013 ano base 2012.** Brasília: ABRAF, 2013.
- BALOGH, D. T. **Efeito de solvente na obtenção de ligninas pelo processo organosolv.** 110 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.
- BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL – BNDES. **Bioetanol de Cana-de-Açúcar – Energia para o desenvolvimento sustentável. Editora eletrônica Abreu.** Rio de Janeiro, 2008.
- BASTOS, V. D. Etanol, alcoolquímica e biorrefinarias. **Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social Setorial**, Rio de Janeiro, n. 25, p. 5-38, mar, 2007.
- BELLIDO, C., et al. **Bioresour Technol.** Vol. 102, p. 10869, 2011.
- BENSAH, E. C; MENSAH, M. **Chemical Pretreatment Methods for the Production of Cellulosic Ethanol: Technologies and Innovations.** *International Journal of Chemical Engineering.* P. 1-21, 2013.
- BINKLEY, D. et al. **Twenty years of stand development in pure and mixed stands of *Eucalyptus saligna* and nitrogen-fixing *Facaltaria moluccana*.** *Forest Ecology and Management*, v. 12. p. 93-102. 2003.
- BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel. **Setor de celulose e papel.** 2010.
- BRAGATTO, J. **Avaliação do potencial da casca de *Eucalyptus spp.* Para a produção de bioetanol.** 2010. 154 f. Tese (Doutorado em Fisiologia e Bioquímica de Plantas). Universidade de São Paulo, Piracicaba. Disponível em: Acesso em:
- CABRAL, J. M. **Embrapa Agroenergia: pesquisas em processos de produção de biocombustíveis no Brasil.** 2010. Disponível em: <<http://www.agronoticiasmt.com.br/noticias/artigo-pesquisas-em-processos-de-producao-de-biocombustiveis-no-brasil.html>> Acesso em: 30 mar. 2015.
- CAETANO, A.C.G.; MADALENO, L.L.; **Ciência & Tecnologia.** Vol.2, p. 27, 2011.

CESAR, E. **Resíduos com grande potencial ficam no campo após a colheita.** 2008. Disponível em: < <http://revistapesquisa.fapesp.br/2008/12/01/aproveitamento-total/>> Acesso em: 15 jan. 2015.

CHUM, H. L., et al. **Evaluation of pretreatments for enzymatic hydrolysis of cellulose,** 1985.

CI FLORESTA – Centro de Inteligência em Florestas. **Eucalipto.** 2011. Disponível em: < <http://www.ciflorestas.com.br/texto.php?p=eucalipto>>. Acesso em: 12 ago. 2014.

DU, B., et al. **Effect of varying feedstock-pretreatment chemistry combinations on the formation and accumulation of potentially inhibitory degradation products in biomass hydrolysates.** *Biotechnol Bioeng.* Vol. 107, p. 430–440, 2010.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema de produção de eucalipto.** 2007.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood chemistry ultrastructure reactions.** Berlín: Walter de Gruyter, 1989. 610 p.

FERREIRA LEITÃO, V. et al. Biomass Residues in Brazil: availability and potential uses. **Waste Biomass Valor,** v. 1, p. 65-76, 2010.

FOELKEL, C. Casca da árvore do eucalipto. *Eucalyptus Online Book and Newsletter.* 2010.

GALBE, M; ZACCHI, G. **A review of the production of ethanol from softwood,** *Applied Microbiology and Biotechnology.* Vol. 59, p. 618–628, 2002.

GÁMES, F., et al. **Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid.** *Journal of Food Engineering,* v. 74, p. 78-88, 2006.

GARROTE, G., et al. **Effects of eucalyptus globulus wood autohydrolysis conditions on the reaction products.** *J Agric Food Chem.* Vol. 55, p. 9006 – 9013, 2007.

GIRIO, F. M., et al. **Hemicelluloses for fuel ethanol: A review.** *Bioresource Technology,* Vol. 101, pp. 4775-4800, 2010.

HALLAC, B. B., et al. **Chemical Transformations of *Buddleja davidii* Lignin during Ethanol Organosolv Pretreatment, Energy and Fuels.** Vol. 24, p. 2723–2732, 2010.

HARMSSEN, P., et al. **Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass.** Wageningen UR Food & Biobased Research. 54p, 2010.

HENDRIKS, A. T; Zeeman, G. **Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass.** *Bioresour Technol.* Vol. 100, p. 10–18, 2009.

HU, F., Jung, S; RAGAUSKAS, A. **Pseudo-lignin formation and its impact on enzymatic hydrolysis.** *Bioresource Technology.* Vol. 117, p. 7-12, 2012.

KUMAR, P., et al. **Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production, Ind.** *Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 3713–3729, 2009.

LALUCE, C., et al. **Biochem. Biotechnol.** Vol. 166, p. 1908, 2012.

LEE, J. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. **Journal of Biotechnology.** Amsterdam, v. 56, p. 1- 24, 1997.

MARTINS, A. S. et al. **Caracterização do complexo celulásico de *Penicillium echinulatum*.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2005.

MATSUSHITA, Y. et al. Enzymatic saccharification of Eucalyptus bark using hydrothermal pretreatment with carbon dioxide. **Bioresource Technology**, New York, v.101, p.4936-4939, 2009.

MENON, V., et al. **Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals & biorefinery concept, Progress in Energy and Combustion Science.** Vol. 38, p. 522–550, 2012.

MESHGINI, M; SARKANEN, K. V. **Synthesis and kinetics of acid-catalyzed hydrolysis of some alpha-aryl ether lignin model compounds.** *Holzforschung*, v. 43, p. 239–243, 1989.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balço energético nacional – BEN.** Brasília: MME, 1982.

MOON, J.; LIU, Z.L. **Microbial Technol.** vol. 50, p. 115, 2012.

MOSIER, N. et al. Features of promising Technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, New York, v.96, n.6, p.673-686. 2005.

OLEA, E.H., et al. **Bioresour. Technol.** P.119, 2012.



OLIVEIRA, A. **Brasil tem mais de uma Itaipu em energia em bagaço de cana-de-açúcar.** 2013. Disponível em: <<http://g1.globo.com/sp/ribeirao-preto-franca/noticia/2013/01/brasil-tem-mais-de-uma-itaipu-em-energia-em-bagaco-de-cana-de-acucar.html>>. Acesso em: 15 jan. 2015.

OOCITIES. **Carboidratos.** 2014. Disponível em: <[http://www.oocities.org/edu043869/Cursobio\\_cap1.htm](http://www.oocities.org/edu043869/Cursobio_cap1.htm)> Acesso em: 05. set. 2014.

PAPATHEOFANOUS, M. G., et al. **Two-stage acid-catalyzed fractionation of lignocellulosic biomass in aqueous ethanol systems at low temperatures.** *Bioresource Technology*. Vol. 54, p. 305–310, 1995.

PEREIRA Jr, N. et al. Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and the contexto f biorefinery. In: **Series on Biotechnology**. Ed. Amiga Digital. UFRJ, Rio de Janeiro, v.2, 45 p. 2008.

ROCHA, G. J. M., et al. **Mass balance of pilot-scale pretreatment of sugarcane bagasse by steam explosion followed by alkaline delignification.** *Bioresource Technology*. Vol. 111, p. 447–452, 2012.

SANNIGRAHI, P., et al. **Pseudolignin and pretreatment chemistry.** *Energy Environ. Sci.* Vol. 4, p. 1306 – 1310, 2011.

SANTOS, F. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Revista Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SILVA, N. L. C. **Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose.** 109 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SOUZA, S. N. M., SORDI, A. OLIVA, C. A. **Potencial de energia primária de resíduos vegetais no Paraná.** Campinas, AGRENER – 4º Encontro de Energia no Meio Rural, 2002.

STEINER, C. et al. **Resíduos Sólidos ou bens de produção?.** Novas tecnologias na indústria de celulose e papel. 1990.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic material for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, New York, n° 83, p. 1-11, 2002.

TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Enzyme-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. **Bioresources**. v.2, n. 4, p. 707-738, 2007.

TAO, L., et al. **Process and techno economic analysis of leading pretreatment technologies for lignocellulosic ethanol production using switchgrass,** **Bioresource Technology**. Vol. 102, p. 11105–11114, 2011.

UNICA – União da Agroindústria Canavieira de São Paulo. **Produção**. 2010. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/>>. Acesso em: 20 ago. 2014.

UNICA, União da Indústria de Cana-de-Açúcar. Associadas da UNICA mais próximas de produzir etanol celulósico. 2013. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/noticias>>. Acesso em: 14 jan. 2015.

VAN, W., et al. **Conversion of lignocellulosics pretreated with liquid hot water to ethanol.** **Appl Biochem Biotechnol**. Vol. 8, p. 157 – 170, 1996.

WEIL, J. R., et al. **Continuous pH monitoring during pretreatment of yellow poplar wood sawdust by pressure cooking in water.** **Applied Biochemistry and Biotechnology**. Vol.72, p. 99–111, 1998.

ZHANG, D., et al. **Optimization of dilute acid-catalyzed hydrolysis of oil palm empty fruit bunch for high yield production of xylose,** **Chemical Engineering Journal**. Vol. 182, p. 636–642, 2012.

ZHAO, K., et al. **Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis,** **Applied Microbiology and Biotechnol.** vol. 82, p. 815–827, 2009.

ZHU, L., et al. **Structural features affecting biomass enzymatic digestibility.** **Bioresource Technol**, 2008.