

ÁLCOOL DE 2ª GERAÇÃO (2G): CONCEITO, METODOLOGIAS ATUAIS E DESAFIOS

Pedro Vinícius Costa Medeiros¹

Lívia Paulia Dias Ribeiro²

RESUMO

Com a crescente exploração de biomassa no setor agrícola, o surgimento de novas fontes energéticas geradas a partir de resíduos da indústria alimentícia tem se tornando atrativas e viáveis pelo seu potencial e a variedade de possibilidades de diversas fontes de biomassas. O presente estudo foi realizado usando pesquisa bibliográfica recente em livros e em periódicos científicos como CAPES, SciELO e Science Direct para discussão atual dos conceitos, metodologias de produção e desafios para o setor energético. As metodologias de produção de álcool 2G são diversas, destacando a hidrólise ácida como método de obtenção de açúcares e *Saccharomyces cerevisiae* como microorganismo mais empregado na etapa de produção do álcool. Existem dificuldades na implementação de projetos suficientemente atrativos para grandes corporações em todo o mundo de álcool 2G, porém o Brasil continua sendo o maior produtor dessa energia alternativa por questão do seu enorme potencial agrícola e biomassa disponível.

Palavras-chave: Álcool 2G. Bioetanol. Biomassa lignocelulósica. Biomassa

ABSTRACT

The advancement of science and technology, biotechnology has been successful in countries that use biological agents for the large-scale production of influential materials on the country's economy, for example biofuel. The growing exploitation of biomass in the agricultural sector, the emergence of new energy sources generated from waste from the food industry has become attractive and viable due to its potential and the variety of possibilities of different sources of biomass. The present study was carried out using bibliographical research in the recent literature in books and scientific journals like CAPES, SciELO e Science Direct for current discussion of concepts, production methodologies and challenges for the energy sector. The methodologies for 2G alcohol production are diverse, highlighting acid hydrolysis as the method of obtaining sugars and *Saccharomyces cerevisiae* as the microorganism most used in the alcohol production stage. There are difficulties in implementing

¹ Discente do curso de Licenciatura em Química do Instituto de Ciências Exatas e da Natureza – ICEN, da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira - UNILAB. E-mail: camiamalungo@gmail.com

² Orientadora. Professora do curso de Licenciatura em Química do Instituto de Ciências Exatas e da Natureza- ICEN, Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira - UNILAB. E-mail: liviapaulia@unilab.edu.br

projects sufficiently attractive to large 2G ethanol corporations, but Brazil continues to be the largest producer of this alternative energy because of its enormous agricultural potential and available biomass.

Key-words: 2G alcohol. Bioethanol. Lignocellulosic Biomass. Biomass.

1. PRODUÇÃO DE ÁLCOOL NO BRASIL E NO MUNDO

Este trabalho apresenta metodologias de produção para a obtenção do etanol de segunda geração, fazendo uma recapitulação histórica das primeiras produções de álcool 1G usando a cana-de-açúcar como fonte, até os dias atuais com as diferentes fontes para a produção do etanol 2G ressaltando detalhes e peculiaridades de cada etapa e escolha das fontes de biomassa lignocelulósica. A pesquisa foi realizada a partir de periódicos científicos como CAPES, SciELO e Science Direct para discussão atual dos conceitos, metodologias de produção e desafios para o setor energético.

Acredita-se que a origem da cana-de-açúcar seja na região sudeste-asiática nas proximidades da Índia. Esta cobiçada especiaria que passou por terras como Gênova, Veneza e Sicília teve contato com terras brasileiras por meio da colonização portuguesa, sendo trazida por meio de colonizadores através da Ilha da Madeira, mais conhecida como Madeira nos dias de hoje, famosa no século XV por ser a maior produtora de cana-de-açúcar do século XV (QUINTAS, 2017). Com o avanço da colonização portuguesa, a criação das capitânicas hereditárias no Brasil, originou-se Pernambuco que, em curto período de tempo, seria uma das mais importantes e lucrativas terras em posse lusitana. Além de sua localização litorânea, Pernambuco era ideal para o plantio da cana-de-açúcar possuindo condições geográficas (intensa radiação solar) e naturais (solo e clima) ideais para o plantio da cana-de-açúcar, favorecendo a sua exploração e aproveitamento nos engenhos por toda região, produzindo não só açúcar, como também um dos maiores subprodutos da cana, o álcool, o que foi essencial para a ascensão portuguesa no mundo.

Atualmente, seis séculos depois, ocupando o segundo lugar de maior produtor e consumidor de álcool etílico no mundo, atrás apenas dos EUA (UNEM, 2020), o Brasil foi responsável por produzir cerca de 31,6 bilhões de litros de etanol só no ano de 2019, segundo

o site Agência Brasil e a Conab (companhia nacional de abastecimento) (2019). O etanol hidratado vendido em postos de abastecimento, chega a 18,9 bilhões de litros e o etanol anidro, usado na mistura com gasolina vendida em postos de combustíveis, chega a 10,5 bilhões de litros. Além disso, a região Centro-Oeste é a que mais usa cereais para a produção de etanol em território nacional, cerca de 1,27 bilhões de litros no ano de 2019.

A produção abundante de etanol apresenta, uma equivalente geração de resíduos de difícil decomposição, que causam danos ao meio ambiente devido ao acúmulo desses materiais (HERRERA-RUALES e ARIAS-ZABALA, 2014). Tendo em vista estas problemáticas, foram desenvolvidas técnicas que utilizam fontes usualmente descartadas dos processos principais na produção de etanol, no entanto são ricas em celulose, hemicelulose e lignina que, ao passarem por pré-tratamentos, etapas e processos químicos, podem ser convertidas em biocombustíveis.

2. ÁLCOOL DE 2ª GERAÇÃO (2G)

Com os EUA ocupando a posição de um dos maiores emissores de gás carbônico do planeta, que em 2019 foi registrado cerca de 6.558 milhões de toneladas (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2020), seu retorno animador em 2020 ao Acordo Climático de Paris proposto pela COP21-2015 (21ª Conferência das Partes da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima) que teve o intuito de trazer políticas climáticas a fim de reduzir os impactos ambientais resultantes do drástico aumento da temperatura do planeta.

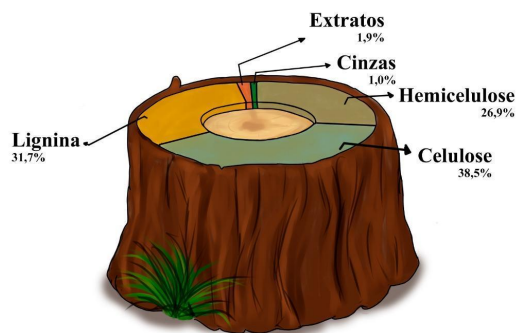
Este assunto é uma urgência para nosso planeta, já que possui o desencadear de outras problemáticas para todos nós como o baixo rendimento da produção de alimentos, ameaça constante à biodiversidade, comprometimento da qualidade da água de rios e mares e a possibilidade de eventos naturais extremos.

Soluções que possam minimizar os efeitos citados acima, são frequentemente estudadas e desenvolvidas em todo o mundo. A ideia que vem chamando a atenção de muitos estudiosos é a utilização da matéria descartada na área da agricultura, conhecida como biomassa ou biomassa lignocelulósica e confirmada como o recurso renovável mais abundante da natureza (YU *et al.*, 2017). Uma das ideias que vem tomando força é o da

biomassa proveniente do bagaço da cana-de-açúcar para a produção de álcool etílico de segunda geração, conhecida também como Etanol 2G.

Em sua maioria, a biomassa bruta, após o pré-tratamento, é composta por hemicelulose (~28%), celulose (~40%), lignina (~33%), extratos (~2%) e cinzas (<1%) (JÖNSSON e MARTÍN, 2016) conforme a Figura 1. Estes componentes estão associados a diferentes tipos de organização celular e processos bioquímicos das biomassas, o que deixa sua composição relativa de uma espécie para outra. O aproveitamento da biomassa lignocelulósica descartada em refinarias tem sido surpreendentemente positivo, pois recentes estudos apresentaram a possibilidade de obtenção de monômeros para polímeros, combustíveis de alto valor e intermediários farmacêuticos que possuem grande variedade de complexidade estrutural (BENDER, 2018).

Figura 1- Representação das fontes de hemicelulose de biomassa vegetal.



Fonte: Adaptado de Jönsson e Martín, 2016.

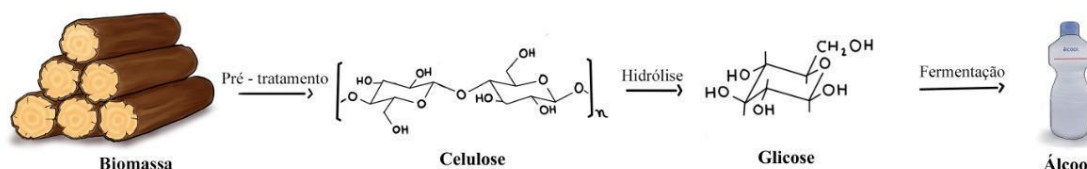
Visando a problemática exposta anteriormente, a alternativa do uso do etanol 2G encaixa-se como opção sustentável para a diminuição de gases do efeito estufa, além de aumentar a produção de etanol por área de terra. Essa alternativa vislumbra ser capaz de diminuir a exploração de outros recursos que são fontes de altos valores de emissão dos gases intensificadores, como a exploração de combustíveis fósseis.

Contudo, a produção de etanol 2G não é consolidada por apresentar obstáculos econômicos e tecnológicos (ELIAS *et al.*, 2021). O processo de obtenção do álcool 2G precisa ser detalhista, pois para cada tipo de matéria prima, é necessário o uso de pré-tratamentos para liberar com êxito os açúcares contidos em fibras de celulose incorporados nas bases das paredes das células vegetais (AGBOR *et al.*, 2011) além da

possível formação de inibidores de reação bioquímica entre outras variadas implicações durante a obtenção.

As principais etapas elencadas para a fabricação do álcool 2G consistem no pré-tratamento, hidrólise e fermentação, que são as que precisam de maiores cuidados para cada tipo de biomassa explorada. O modelo geral de representação da transformação da biomassa está expresso na Figura 2.

Figura 2 - Representação da produção de etanol 2G a partir de material lignocelulósico



Fonte: Adaptado de Santos *et al*, 2012.

Pré-tratamento

Jönsson e Martín (2016) afirmam que o pré-tratamento é uma importante etapa do processo que tem como objetivo eliminar as barreiras físicas e químicas que tornam a biomassa nativa recalcitrante e torna a celulose acessível para a hidrólise enzimática, que é uma etapa fundamental no processamento bioquímico da lignocelulose com base no conceito de plataforma de açúcar. A eficiência do processo é proveniente do aumento da superfície de celulose acessível por meio da solubilização dos resíduos lignocelulósicos como lignina ou/ e hemiceluloses que revestem a biomassa.

A lignina é um polímero aromático altamente ramificado, composto de guaiacil-propano (metoxi-3-hidroxi-4-fenilpropano), siringil-propano (dimetoxi-3-5-hidroxi-4-fenil-propano) e unidades de hidroxifenil propano, ligando celulose e hemicelulose (YU op. cit.). Devido a esta matriz complexa da biomassa lignocelulósica, nos deparamos com o obstáculo da não dissolução da matéria em água, e da impossibilidade de ser diretamente hidrolisada para a produção de açúcares. Sendo assim, a etapa de pré-tratamento apresenta-se obrigatória.

As reações envolvidas no pré-tratamento resultam em subprodutos derivados dos materiais lignocelulósicos que são inibidores dos processos bioquímicos, que tornam-se significativos em grandes quantidades de produtos. Até o momento, os registros pré-tratamentos não podem ser quantificados, já que temos inúmeras fontes diferentes de

biomassa, cada uma com suas particularidades e organizações celulares. No entanto, há técnicas que possuem bons resultados com diferentes tipos de biomassa, e por consequência são comumente mais usadas e rotineiras.

Um dos pré-tratamentos inovadores, que vem apresentando resultados promissores é a hidrólise ácida, na qual se usa ácidos inorgânicos que apresentam alta recuperação de açúcares hemicelulósicos. Apesar de ser uma técnica que entrega resultados satisfatórios, sua execução é de alto custo pelos materiais usados na construção dos reatores e resulta na obtenção de subprodutos inibidores após a sua neutralização (JÖNSSON; MARTÍN op.cit.).

Para aumentar a digestibilidade da celulose removendo a lignina também pode ser empregado o tratamento alcalino usando hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), que em comparação com o pré-tratamento ácido solubilizam menos a hemicelulose e são operados em temperaturas mais baixas e a taxa de formação de inibidores é menor.

O índice de cristalinidade ou IC, exposto por Park *et al.* (2010) pode ser reduzido no pré-tratamento a partir da adição de oxidantes na biomassa usando peróxido de metais alcalinos, oxidação úmida e ozonólise (JÖNSSON; MARTÍN op. cit.). A viabilidade do método é devido a hemiceluloses solubilizadas e recuperadas como oligossacarídeos na oxidação úmida, que são de grande interesse da indústria farmacêutica e do setor alimentício por apresentarem propriedades de agentes prebióticos e agentes de corpo (FILHO; GOLDBECK; MANERA, 2019). A combinação da oxidação úmida com compostos alcalinos reduz a formação de aldeídos fenólicos e furanos.

Um procedimento alternativo é o hidrotérmico, trata-se da água na fase de vapor ou fase líquida usada na biomassa, sendo positiva por não necessitar do uso de catalisador e não apresentar problemas significativos de corrosão. A chave do método é o controle de pH envolta de valores neutros que minimiza a formação de inibidores de fermentação, pois no processo a água penetra na biomassa, hidratando a celulose e removendo parte das hemiceluloses e uma pequena porção da lignina (JÖNSSON; MARTÍN op. cit.).

Um pré-tratamento usando Líquidos Iônicos (LI) é um método alternativo e chamativo por apresentar resultados promissores usando água como anti-solvente para obtenção de um precipitado enriquecido em polissacarídeos e lignina dissolvida

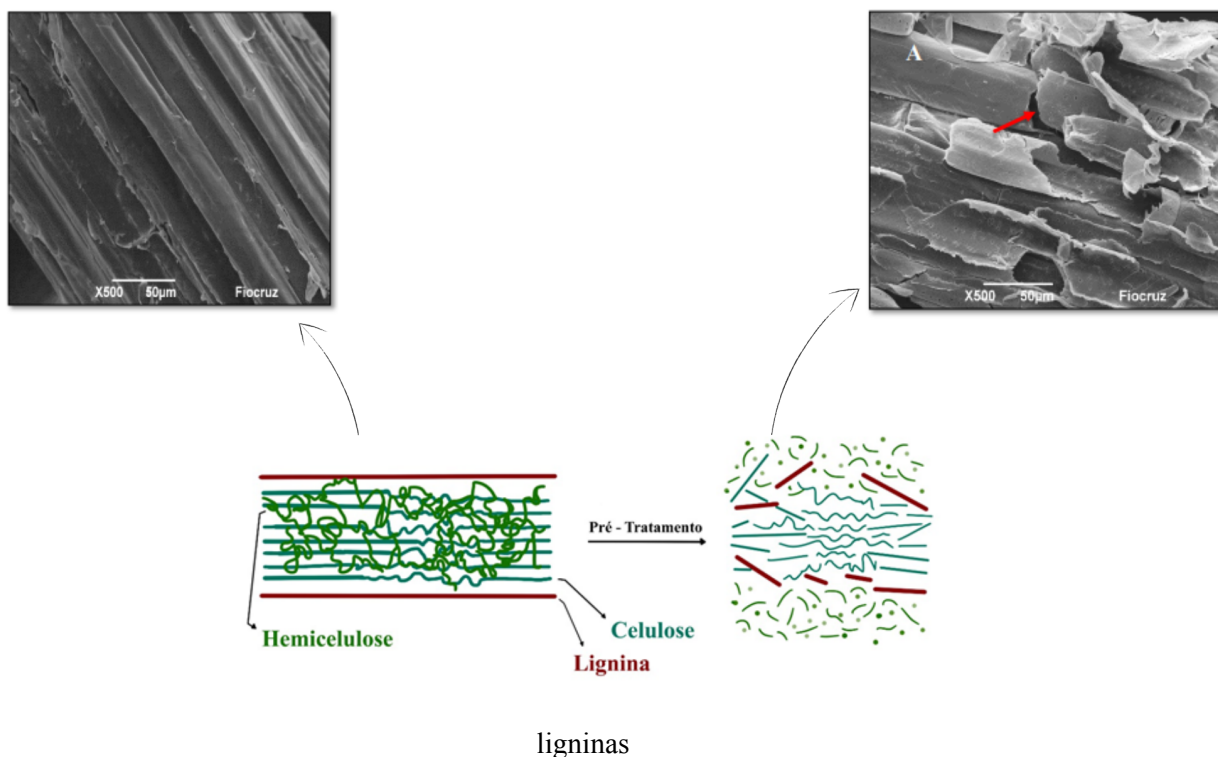
(KARATZOS *et al.*, 2012), porém o produto final apresenta subprodutos potencialmente tóxicos para os microrganismos da fermentação.

Embora os pré-tratamentos apareçam separados, há como usá-los em colaboração com outros métodos para obtenção e investigação de melhores resultados, como feito por YU (2018) que usou do pré-tratamento de ultra-som com líquido iônico nas frequências de 20,28,35,40 e 50 kHz com potência de 100W.

De uma forma geral, é realizada com objetivo de diminuir o grau de cristalinidade da celulose, aumentar a superfície de contato do material deixando-os porosos facilitando assim a conversão dos açúcares, eliminar hemiceluloses e ligninas, que em contato com a etapa de hidrólise formam açúcares monoméricos não fermentáveis por leveduras.

Exemplificado por Assumpção (2015), com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura foi evidenciado as alterações morfológicas no bagaço da cana-de-açúcar antes e após um pré-tratamento. As micrografias exibem dois estados morfológicos diferentes, um in natura (canto superior à esquerda da figura 3) com estrutura organizada, compacta com fibras lisas característica da barreira vegetal formada de hemicelulose e lignina. Ao canto superior à direita da figura 3 temos a estrutura vegetal alterada com fissuras nas fibras e aumento da área superficial (indicada pela seta vermelha) após um pré-tratamento. Estas micrografias comprovam a importância dessa etapa pois há o aumento da superfície de contato do material deixando-os porosos, facilitando assim a conversão dos açúcares. A quebra da parede lignocelulósica e micrografias da biomassa estão esquematizadas na Figura 3.

Figura 3 - Biomassa submetida ao pré-tratamento, ocorrendo a eliminação da hemicelulose e



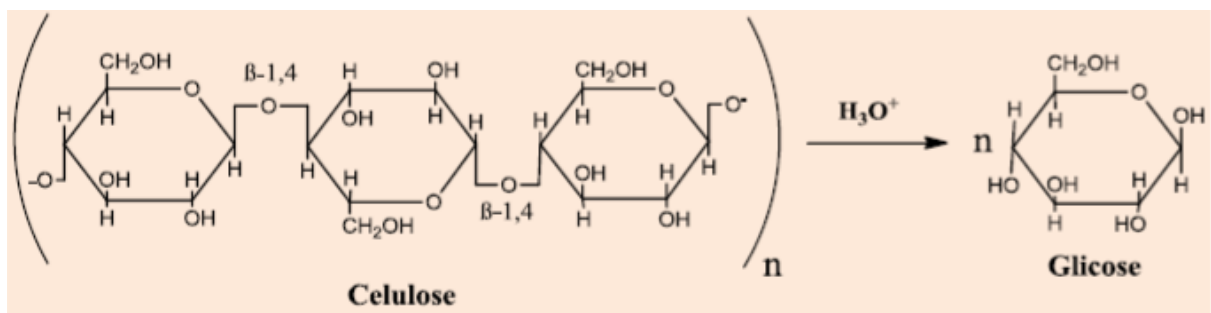
Fonte: Adaptado de Santos *et al*, 2012 e Assumpção, 2015.

Para cada material, pode existir mais de uma pré-tratamento, de acordo com Campos *apud* Cypriano (2015) existem os pré-tratamentos: Químicos (utilizando solventes orgânicos, agentes oxidantes, ácidos e álcali); Físicos (irradiação); Físico-químicos (hidrotermólise, oxidação por via úmida, vapor/auto hidrólise); Mecânicos (trituração e moagem). Tendo em vista que os mais eficientes métodos podem não estar de acordo com a disponibilidade, existem adaptações de pré-tratamentos ou substituições para chegar no material desejado. Por exemplo, para o bagaço da cana-de-açúcar são utilizados até 3 tipos de pré-tratamentos, pode-se citar; ácido sulfúrico diluído, peróxido de hidrogênio alcalino e hipoclorito de sódio/peróxido de hidrogênio. Em casos que utilizam a biomassa da cana-de-açúcar, o uso de peróxido de hidrogênio tem gerado melhores resultados, no entanto, o uso do ácido sulfúrico, embora não seja tão eficiente, é mais acessível e consome menos reagente, sendo assim o método de mais empregado (SILVA; RABELO; COSTA, 2015).

Hidrólise

De uma maneira geral, a hidrólise é a etapa em que a celulose e a hemicelulose presentes na matriz da biomassa, parcialmente livres do envelopamento das ligninas, podem ser hidrolisadas sendo convertidas em pentoses e hexoses a serem fermentadas, como expresso na Figura 4, que apesar de apresentar o processo de hidrólise ácida, pode ter sua ideia estendida para o conceito geral de hidrólise da celulose. Já que há duas variedades de possibilidades bastante usadas para esta etapa: hidrólise enzimática ou hidrólise ácida.

Figura 4 - Clivagem das ligações β -1,4 glicosídicas da celulose em meio ácido e obtenção da glicose.



Fonte: Grasel, 2017.

A hidrólise enzimática da celulose para a produção de etanol 2G é uma boa alternativa pois apresenta condições de temperaturas de 40-59 °C à pressão atmosférica. No entanto, por ser um processo que leva de 48 a 72h, incluindo a desativação catalítica por inibição de atividade enzimática, bem como o uso de enzimas como a celulase que possui menor impacto ambiental comparado com a hidrólise ácida (CUNHA, 2012) o processo possui um elevado custo de execução. Este fato é dado por a lignina residual ter uma afinidade de adsorção enzimática, dificultando a eficácia das enzimas em hidrolisar a matéria lignocelulósica, aumentando drasticamente a quantidade de enzimas necessárias para a conversão de celulose em glicose e seu custo de utilização (FLORENCIO, BADINO; FARINAS, 2016).

Este aumento de custos pode ser amenizado com metodologias que visam não só a diminuição da quantidade de enzimas utilizadas no processo, como melhoraram o rendimento das reações de sacarificação e fermentação que por consequência dispõem de uma quantidade maior de açúcares a serem fermentados. Um método que pode amenizar o custo total da hidrólise enzimática, é a adição de agentes bloqueadores de lignina à essa etapa, esses bloqueadores apontam aumentos de taxa de conversão alcoólica, como observado por

Kristensen *et al.* (2007) na avaliação do uso de Tween 80 (Polisorbato 80) em plantas coníferas do gênero *Abies* que apresentou aumento da taxa de 58% na taxa de conversão de biomassa em glicose disponível. Vale salientar que o efeito do aumento varia de acordo com o tipo de biomassa e pré-tratamento usado.

Por outro lado, há a hidrólise ácida amplamente utilizada, que dispõe de ácidos inorgânicos, em sua grande maioria o ácido sulfúrico em condições de pressão elevada, para a clivagem, ou separação, das ligações glicosídicas da celulose para a obtenção da glicose.

Apesar das duas opções serem as mais difundidas pela esfera de estudo sobre biomassa, há meios usados em conjunto que podem atender a demanda de quebra da celulose, como a usada por Tsubaki (2017), que investigou o uso de Polioxometalatos com suporte de carvão ativado para a aceleração da hidrólise sob irradiação de micro-ondas.

Seguindo as etapas fundamentais, os açúcares produzidos na hidrólise serão a fonte direta para produção do álcool; os monossacarídeos, que são carboidratos simples de 4 á 6 carbonos em sua estrutura (ALLINGER *et al.*, 2017). Estes açúcares encontram-se em diferentes proporções após hidrólise da celulose e hemicelulose, por mais que não seja possível prever a quantidade exata dos açúcares obtidos, pode-se ter uma projeção destes a partir do tipo de material escolhido.

Alguns exemplos: Pentoses (xilose e arabinose) são monossacarídeos majoritários na hidrólise de biomassa de madeiras de lei (ipê e andiroba) e plantas anuais (milho e soja). Hexose (glicose, manose, galactose ramnose) são monossacarídeos majoritários na hidrólise de biomassa de madeiras macias (pinheiro-do-paraná). É importante salientar que essas afirmações são de monossacarídeos majoritários nessas espécies, não significa que uma espécie seja a desprovida de um ou outro açúcar. Tais açúcares servirão de fonte de energia para a fermentação.

Fermentação

A fermentação é a etapa em que é usado um microrganismo, que em alguns casos é um fungo ou bactéria, que metaboliza carboidratos e produz álcool. As opções são de acordo com o que se é trabalhado, tendo em vista que em muitos casos, se obtém diferentes taxas de rendimentos para diferentes matérias primas. Este fato é dado pelos diferentes tipos de açúcares obtidos, e as limitações dos microrganismos.

Devido às suas facilidades de aquisição e manuseio, o fungo *Saccharomyces cerevisiae* ou *S. cerevisiae* e a bactéria *Zymomonas mobilis* ou *Z. mobilis* são os microrganismos mais usados em fermentações de biomassa, pois possuem altos rendimentos de taxas de etanol, valores em torno de 70-80% e ótimos em converter hexoses, apesar de suas inatividades com a xilose, a principal pentose da hemicelulose (HASNER; SANTOS; LIMA, 2015). Há outros tipos de microrganismos populares por serem capazes de fermentar hexoses e pentoses como a *Scheffersomyces stipitis* e *Candida shehatae* no entanto com limitações como baixo consumo de açúcares.

A etapa de fermentação pode existir em duas categorias: Fermentação submersa que ocorre em um meio líquido rico em carbono e nutrientes solúveis e Fermentação em estado sólido, ocorre em meios sólidos úmidos (FLORENCIO, BADINO e FARINAS, 2016.). As fermentações podem ocorrer utilizando apenas um tipo de levedura (monocultura) ou a junção de duas ou mais leveduras (co-cultura), em estudos mais recentes, as co-culturas com microrganismos geneticamente modificados têm chamado a atenção, pois sua exceção pode suprir as necessidades que culturas isoladas possuem. A fermentação é uma etapa delicada pois é necessário a estabilidade de fatores como temperatura, tempo reacional, pH, contaminação de bactérias e nutrientes orgânicos e inorgânicos, que variam em quantidade e tipo de acordo com o material e microrganismo escolhido.

3. FONTES DE CELULOSE PARA PRODUÇÃO DE ÁLCOOL

O meio agrícola enfrenta adversidades por conta de demandas fora do esperado e suportado por ciclos da natureza, em vista disso, os impactos negativos no meio ambiente são quase que inevitáveis e se não forem minimizados poderão ser irreversíveis como reforçada por Marques (2007) que diante a grande demanda exigida por um sistema socioeconômico da sociedade atual, a capacidade autodepurativa do ciclo aquático é comprometida. Sendo assim, a importância de metodologias que tenham a capacidade de desacelerar ou diminuir a degradação ambiental deixou de ser um pequeno atrativo para se tornar uma grande prioridade.

É importante comentar que o Brasil é um dos maiores detentores de diversidade biológica, seja ela fauna ou flora, nos deparamos com uma variedade de recursos de fontes

inexploradas para a conversão de fontes de materiais lignocelulósicos, a seguir nos deparamos com aproveitamentos de várias partes de uma planta, como citado abaixo os casos que vão de estudos envolvendo partes da mesma planta *Musa cavendishii* até aproveitamento de rejeitos como a fibra presente na casca do coco verde. As relações resumidas dos casos apresentados a seguir estão expressas no Quadro 1.

Com a crescente produção de produtos agrícolas, o aumento na quantidade de rejeitos da agricultura, aliados à variedade de recursos fonte de materiais lignocelulósicos não explorados, a seleção e escolha da biomassa é diversa e animadora. Como a de Souza (2012) que usou da polpa da banana para a produção de etanol 2G. O autor analisou a potencialidade do uso da casca e polpa da *Musa cavendishii*, conhecida no Brasil como banana nanica, *in natura* previamente hidrolisada por enzimas e ácido como também substrato da fermentação alcoólica. Foram realizadas duas séries de ensaios contendo 18 pré-tratamentos para cada caso de resíduo avaliado, utilizando a levedura isolada *Saccharomyces cerevisiae* para a fermentação. Os valores de rendimento total em etanol obtidos utilizando a polpa e a casca banana foram, respectivamente, 3,04 e 1,32 g L⁻¹ h⁻¹. Sendo superior a fontes como farelo de trigo, farinha de milho e cavacos de madeira.

Se mostrando uma excelente fonte de biomassa, a banana e sua planta foi novamente abordada por Montagnoli (2017), que usou o pseudocaule da bananeira para a produção de etanol 2G, utilizando diferentes tipos de microrganismos para a fermentação de pentoses e hexoses *Saccharomyces cerevisiae* e *Zymomonas mobilis*, *Scheffersomyces stipitis* e *Pachysolen tannophilus*. Apesar do uso rotineiro das etapas, houve uma aplicação do uso de carvão ativo para a desintoxicação do caldo do pseudocaule de bananeira, que apresentou aumento de até 60% de aumento do rendimento.

Considerando que o Brasil é um país de elevada produção e consumo mundial de frutas cítricas, sendo a laranja a que apresenta maiores números expressivos para o ranking, Antunes (2015) dedicou-se aos estudos de melhores resultados a partir dos subprodutos da fruta. Tendo como objetivo estudar o pré-tratamento do albedo da laranja com os ácidos sulfúrico, nítrico, clorídrico e fosfórico com concentrações de 0,5 % e 1% para a determinação de açúcares redutores e açúcares redutores totais. O ácido que gerou maiores valores de açúcares foi o ácido sulfúrico mesmo na concentração de 1%. Porém, a quantidade de açúcares obtidos na forma de ART (açúcares redutores totais) foram maiores quando se

utilizou apenas 0,5% de ácido, independente do ácido escolhido, indicando maiores concentrações de ácido podem degradar os açúcares gerados em produtos secundários que podem ter efeito inibidor em outras etapas na produção do álcool 2G como na fermentação e na hidrólise.

No terceiro caso, a biomassa escolhida pelo estudo desenvolvido pelo Grasel (2017) foi o Capim-Elefante, também conhecido como *Pennisetum purpureum*, que diferente das demais escolhas como a banana nanica, milho e cana-de-açúcar, que são cultivos sazonais, o capim-elefante pode dar até quatro colheitas em um período de 1 ano. Além da vantagem de ser um cultivo que tem um curto período de produção, o capim-elefante não necessita de climas ou solos específicos para o cultivo. Para a produção, a matéria é previamente tratada para separação da celulose de outros componentes da biomassa vegetal, em seguida, a hidrólise ácida para a produção de glicose e por fim a fermentação alcoólica foi realizada com a levedura *Saccharomyces cerevisiae* não isolada. O resultado final de cana-de-açúcar foi 96g de etanol 100g⁻¹ de biomassa seca de comparado a 79 g de etanol 100g⁻¹ de biomassa seca do capim-elefante.

Utilizando um coquetel de enzimas isoladas de Gram-negativa, *Xanthomonas axonopodis* e leveduras *Saccharomyces cerevisiae*, e duas cepas do gênero *Cândida* (*Candida parapsilosis* IFM 48375 e NRRL Y-12969, foi avaliado a conversão da biomassa proveniente do farelo da polpa cítrica. Usando de 74,8 a 100,00 % de uma grama do bagaço de laranja industrial foi convertido em etanol 2G, em com fermentações, ao mesmo tempo que em monoculturas a conversão foi de 50 a 99,00 %. A produção de etanol 2G foi correspondente a 51,11% de açúcares fermentáveis. Baseando-se nos dados, o estudo desenvolvido por Cypriano (2015) declarou que poderiam ser obtidos anualmente de 6,69 a 130,70 mil toneladas de etanol 2G. Além da produção do etanol 2G, a autora obteve sucesso na extração de nanocelulose manejando a combinação de processos químicos, enzimáticos, desfibrilação ou hidrólise parcial, a partir da biomassa da laranja. A nanocelulose possui vantagens em cima de nano fibras sintéticas como melhoria de propriedades térmicas, biodegradabilidade e mecânicas além do seu caráter renovável (Machado *et al.*, 2014).

O descarte inadequado da casca do coco verde tem causado preocupações, pois apresenta um conjunto de problemáticas ao meio ambiente, sendo algumas delas a sua difícil degradação que pode levar de 8 à 12 anos, além da produção de gás metano o seu descarte

inadequado em aterros sanitários. Pensando nestas problemáticas, Cabral *et al.* (2016) investigou o uso da fibra da casca do coco verde para a produção de açúcares redutores e conversão em etanol. Apesar de uma perda significativa de 17,9% no teor de celulose, a hidrólise enzimática teve sucesso em converter cerca de 87% dos açúcares e a fermentação consumiu 81% da matéria hidrolisada, resultando em 22,34g ART (açúcares redutores totais).100g⁻¹ de fibra de coco.

Sendo encontrada majoritariamente no sul do Brasil, a *Araucaria angustifolia*, também conhecida como pinheiro brasileiro, possui a casca da semente com potencial de produção atrativo, por se tratar de material descartado da iguaria na região e não possuir valor econômico para o produtor ou consumidor. Biomassa composta por cerca de 32,43% de lignina, 35,16% de celulose e 14,83% de hemicelulose (Sales *et al.*, 2018). Apesar de apresentar dificuldades de manuseio por ser um material rígido rico em lignocelulose e por utilizar de concentrações e volumes altos de soluções ácidas, os valores obtidos em mililitros de etanol por 30 gramas de casca foi de 8,7 ml provenientes de 6,9g de celulose extraídos. Embora os baixos valores de etanol obtidos fossem esperados pelos autores, a exposição do potencial da biomassa na produção de etanol de segunda geração não deixa de ser relevante por apontar uma fonte de uso para a produção.

O Quadro 1 sintetiza os resultados obtidos nos estudos observados com informações das fontes de biomassa, os pré-tratamentos, os microrganismos usados e os resultados das metodologias empregadas

Quadro 1 - Metodologias diversas empregadas em estudos recentes de produção de álcool 2G comprando fonte de biomassa, pré-tratamento, microrganismo e resultados

<i>Fonte celulósica</i>	<i>Pré-tratamento</i>	<i>Microrganismo</i>	<i>Conclusão</i>
<i>Musa cavendishii</i> (banana nanica)	Hidrólise ácida	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Rendimento médio: 3,04 (para polpa) e 1,32 g L ⁻¹ h ⁻¹ (casca).
Albedo laranja	Hidrólise ácida	N.F	Resultados em AR e ART , rendimento médio de 49,66%
<i>Pennisetum purpureum</i> (Capim- -elefante)	Hidrólise ácida	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	79 g de etanol.100g ⁻¹ de biomassa seca

Farelo da polpa cítrica e bagaço de laranja	Hidrólise enzimática	<i>C.E (Xanthomonas axonopodis, Saccharomyces cerevisiae)</i> <i>Candida parapsilosis (IFM 48375 e NRRL Y-12969)</i>	Monocultura: 1g convertida em taxa de 50-99% em etanol. Co-cultura: 1g convertida com taxa de 74-100% em etanol
Semente da <i>Araucaria angustifolia (pinheiro brasileiro)</i>	Hidrólise ácida	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	8,7 mL de etanol por 30 gramas de casa de semente
Pseudocaule da bananeira	Hidrólise ácida	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> e <i>Zymomonas mobilis</i> <i>Scheffersomyces stipitis</i> e <i>Pachysolen tannophilus</i>	40 g.L ⁻¹ de etanol/ 100 g de açúcares redutores
Fibras da casca do coco verde	Pré-tratamento alcalino e hidrólise enzimática	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	22,34 g ART 100g ⁻¹ de fibra de coco.

Legenda: N.F(não fermentado), C.E (coquetel de enzimas)

A constante investigação dos resíduos agrícolas tem se mostrado extremamente vantajosa e ecológica, por virtude das preocupações mundiais em consequência do aumento populacional, aquecimento global e elevação dos preços do petróleo (ROSA, 2009). A quantidade de suprimentos para satisfazer a necessidade energética da sociedade atual com o constante crescimento exponencial populacional necessitaria de aumentos fora da capacidade natural das terras de cultivo usadas como fontes de matéria prima para bens consumíveis, aumentos esses que comprometem produção de alimentos por necessitar de um crescimento significativo em terras cultiváveis.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Evidenciando o potencial de diversas fontes de biomassa para a produção de etanol 2G, a exploração destes recursos exibiu múltiplas possibilidades de uso como a obtenção de biogás e o valor nanofibras celulósicas por serem biodegradáveis, expressar propriedades superiores as nanofibras sintéticas e de maiores desempenhos. Além disto, a exploração do álcool 2G não só se alia com o apelo atual da química verde como também traz em muitos casos materiais de baixo custo disponíveis em abundância na natureza, para mais a produção faz parte de uma fonte totalmente renovável por participar diretamente ciclo da fotossíntese (CYPRIANO, 2015).

Mesmo em alguns casos de biomassa, os pré-tratamentos necessitam de metodologias mais caras, a utilização da biomassa torna-se não só uma excelente alternativa para um futuro mais limpo como também um conjunto de soluções acessíveis. Embora a empresa brasileira Raízen seja uma das poucas que inclui o etanol 2G em sua esfera de produção, a exibição de 50% no aumento de produção após a implementação do uso de biomassa, pode incentivar outras do meio a aderir o método. Estas ressalvas e iniciativas mostram o impacto positivo que pode ser causado pela implementação mundial do etanol 2G.

As metodologias de produção de álcool 2G são diversas e possuem dificuldades na implementação de projetos suficientemente atrativos para grandes corporações de álcool 2G, no entanto há projetos de expansão para Ásia, nos países Índia e Tailândia por serem produtores de cana-de-açúcar. Mesmo com a possibilidade de expansão para novos países produtores de álcool 2G, o Brasil ainda será o maior produtor dessa energia alternativa por questão do seu enorme potencial agrícola e biomassa disponível.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA, CNPq processo n° 465768/2014-8).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGBOR, Valery B. *et al.* Biomass pretreatment: fundamentals toward application. **Biotechnology advances**, v. 29, n. 6, p. 675-685, 2011.

AGÊNCIA BRASIL. **Brasil deve produzir 31,6 bilhões de litros de etanol este ano.** Disponível em: <<https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2019-08/brasil-deve-produzir-316-bilhoes-de-litros-de-etanol-este-ano>> Acesso em: 20 ago. 2020.

ALLINGER *et al*, Norman. **Química Orgânica**. 2. ed. atual. Rio de Janeiro: LTC, 2017. 961 p. v. único.

ANTUNES, DPC *et al.* Produção de bioetanol de segunda geração a partir do hidrolisado do albedo da laranja como fonte de biomassa lignocelulósica. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 305-312, 2015.

ASSUMPCÃO, Samira Maria Nonato de. **Pré-tratamento químico combinado do bagaço da cana visando a produção de etanol de segunda geração.** 2015.

BENDER, Trandon A.; DABROWSKI, Jennifer A.; GAGNÉ, Michel R. **Homogeneous catalysis for the production of low-volume, high-value chemicals from biomass.** Nature Reviews Chemistry, v. 2, n. 5, p. 35-46, 2018.

CABRAL, Mirelle Márcio Santos *et al.* **Bioethanol production from coconut husk fiber.** Ciência Rural, v. 46, n. 10, p. 1872-1877, 2016.

CUNHA, F. M. *et al.* **Indirect method for quantification of cellular biomass in a solids containing medium used as pre-culture for cellulase production.** Biotechnology and Bioprocess Engineering, v. 17, n. 1, p. 100-108, 2012.

CYPRIANO, Daniela Zacharias *et al.* **Biomassa de casca de laranja industrial como fonte de bioetanol e produtos de alto valor agregado.** 2015. Disponível em : http://repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/REPOSIP/248428/1/Cypriano_DanielaZacharias_M.pdf. Acessado em: 20 de Junho de 2021.

ELIAS, Andrew Milli *et al.* **Retro-techno-economic-environmental analysis improves the operation efficiency of 1G-2G bioethanol and bioelectricity facilities.** Applied Energy, v. 282, p. 116133, 2021.

FLORENCIO, Camila; BADINO, Alberto C.; FARINAS, Cristiane S. **Soybean protein as a cost-effective lignin-blocking additive for the saccharification of sugarcane bagasse.** Bioresource technology, v. 221, p. 172-180, 2016.

GRASEL, F. S. *et al.* **Inovação em Biorrefinarias I. Produção de Etanol de Segunda Geração a partir de Capim-Elefante (*Pennisetum purpureum*) e Bagaço de Cana-de-Açúcar (*Saccharum officinarum*).** Revista Virtual de Química, v. 9, n. 1, p. 4-14, 2017.

HASNER, Cecília; SANTOS, Douglas Alves; DE LIMA, Araken Alves. **Etanol no brasil: evolução do patenteamento de tecnologias de fermentação para a produção de etanol combustível de cana-de-açúcar no período de 2007 a 2014.** Cadernos de Prospecção, v. 8, n. 1, p. 133, 2015.

HERRERA-RUALES, Frank Carlos; ARIAS-ZABALA, Mario. **Bioethanol production by fermentation of hemicellulosic hydrolysates of african palm residues using an adapted strain of *Scheffersomyces stipitis*.** Dyna, v. 81, n. 185, p. 204-210, 2014.

JÖNSSON, Leif J.; MARTÍN, Carlos. **Pretreatment of lignocellulose: formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects.** Bioresource technology, v. 199, p. 103-112, 2016.

KARATZOS, Sergios Kimon; EDYE, Leslie Alan; DOHERTY, William Orlando Sinclair. **Sugarcane bagasse pretreatment using three imidazolium-based ionic liquids; mass balances and enzyme kinetics.** Biotechnology for biofuels, v. 5, n. 1, p. 1-12, 2012.

KRISTENSEN, Jan B. *et al.* **Use of surface active additives in enzymatic hydrolysis of wheat straw lignocellulose.** Enzyme and Microbial Technology, v. 40, n. 4, p. 888-895, 2007.

MACHADO, Bruna AS *et al.* **Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol.** Química Nova, v. 37, p. 1275-1282, 2014.

MARQUES, Maria Nogueira *et al.* **Avaliação do impacto da agricultura em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, São Paulo.** Química Nova, v. 30, p. 1171-1178, 2007.

MAUGERI FILHO, Francisco; GOLDBECK, Rosana; MANERA, Ana Paula. **Produção de oligossacarídeos.** Biotecnologia Industrial-Vol. 3: Processos fermentados e enzimáticos, v. 3, p. 253, 2019.

MONTAGNOLI, Millena da Silva *et al.* **Análise da produção de etanol 2G de pseudocaule de bananeira por cocultura microbiana em bateladas sequenciais.** 2017.

PDEE – Plano Decenal de Expansão de Energia 2019 / Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. Brasília: MME/EPE, 2010.

QUINTAS, Fátima. **A civilização do açúcar.** Fundação Gilberto Freyre, 2007.

ROSA, Sérgio Eduardo Silveira da; GARCIA, Jorge Luiz Faria. **O etanol de segunda geração: limites e oportunidades.** 2009.

SALES, ANDRÉ LUÍS *et al.* **Produção De Etanol De Segunda Geração A Partir De Casca Do Pinhão**

<<http://quimica.arauari.ifc.edu.br/wp-content/uploads/sites/20/2018/12/TRABALHO-FINAL-PRODU%C3%87%C3%83O-DE-ETANOL-DE-SEGUNDA-GERA%C3%87%C3%83O-A-PARTIR-DE-CASCA-DO-PINH%C3%83O.pdf>> acessado em 30 de Agosto de 2020.

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

SILVA MARTINS, Luiza Helena; RABELO, Sarita Cândida; DA COSTA, Aline Carvalho. **Effects of the pretreatment method on high solids enzymatic hydrolysis and ethanol**

fermentation of the cellulosic fraction of sugarcane bagasse. Bioresource technology, v. 191, p. 312-321, 2015.

SOUZA, Ozair *et al.* **Energia alternativa de biomassa: bioetanol a partir da casca e da polpa de banana.** Revista Brasileira de Engenharia agrícola e ambiental, v. 16, p. 915-921, 2012.

TSUBAKI, S. *et al.* **Microwave-assisted hydrolysis of biomass over activated carbon supported polyoxometalates.** RSC advances, v. 7, n. 20, p. 12346-12350, 2017.

UNEM, **A hegemonia do etanol.** Disponível em <http://etanoldemilho.com.br/2020/02/03/a-hegemonia-do-etanol/> Acessado em : 20 de jun. 2021

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (Estados Unidos da América). United States Environmental Protection Agency (ed.). Greenhouse Gas Emissions: Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks. In: Greenhouse Gas Emissions: Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks. EPA 430-R-20-002. 23. ed. Estados Unidos da América: United States Environmental Protection Agency, 1.sem./2020 abril/2020. Relatório anual de emissão. Disponível em: <https://www.epa.gov/ghgemissions/inventory-us-greenhouse-gas-emissions-and-sinks>. Acesso em: 20 jun. 2021

YU, Xiaojie *et al.* **Ultrasound-ionic liquid enhanced enzymatic and acid hydrolysis of biomass cellulose.** Ultrasonics sonochemistry, v. 41, p. 410-418, 2018.