

**INSTITUTO
DE FÍSICA**

preprint

IFUSP/P-191

MADEIRA COMO FONTE DE ENERGIA -
ETANOL A PARTIR DA CELULOSE

Maria Elisa M. Helene,
Instituto de Química da USP (CNPq)

Gilena M.G. Graça e Vito Roberto Vanin
Instituto de Física da USP

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA
Caixa Postal - 20.516
Cidade Universitária
São Paulo - BRASIL

IFUSP/P 1
B.F. - U.S.

MADEIRA COMO FONTE DE ENERGIA - ETANOL A PARTIR DA CELULOSE

Maria Elisa M. Helene

INSTITUTO DE QUÍMICA DA USP (CNPq)

Gilena M. G. Graça e Vito Roberto Vanin

INSTITUTO DE FÍSICA DA USP

RESUMO

A obtenção de etanol a partir de madeira é analisada considerando-se os processos de hidrólise enzimática e ácida.

I - INTRODUÇÃO

A necessidade de combustíveis líquidos renováveis para substituir frações do petróleo nas suas diferentes utilizações trouxe para a atualidade métodos de produção de álcool (etílico e metílico) que haviam sido desenvolvidos na primeira e segunda guerra mundiais. Hoje em dia, a pesquisa destes métodos vem sendo retomada com a preocupação de transformá-los em métodos rentáveis sob a política do Proálcool.

A retomada dessa pesquisa passa, necessariamente, por uma análise dos trabalhos existentes sobre o tema. O objetivo deste artigo é justamente apresentar esta análise, situando o estágio em que se encontram os trabalhos sobre o assunto.

II - O APROVEITAMENTO DA CELULOSE

A madeira e resíduos agrícolas, como bagaço de cana e sabugo de milho, são, potencialmente, uma fonte renovável de energia. A porção celulósica destes materiais pode ser convertida em açúcares fermentáveis, que podem ser usados para produzir combustível líquido. O etanol, por exemplo, pode ser obtido da madeira por conversão da celulose em glicose e subsequente fermentação do açúcar e etanol.

A celulose é o mais abundante produto orgânico das células fotossintéticas, amplamente distribuída no reino vegetal. Sua função, na natureza, é estrutural, sendo encontrada na parede das células vegetais. O conhecimento da estrutura da celulose¹ é importante, uma vez que a combinação da lignina com a celulose parcialmente cristalina, como ocorre na madeira, é um dos materiais química e biologicamente mais resistentes encontrados na natureza. Muitas enzimas e microorganismos são impedidos de degradar a celulose por causa da associação desta com a lignina. No entanto, a natureza da associação entra a lignina e os polissacarídeos da madeira ainda não está bem estabelecida. Para a degradação microbiana - como ocorre nos ecossistemas naturais - o material precisa ser parcialmente delignificado ou o organismo ter a habilidade não somente de degradar a celulose, mas também de degradar a lignina ou pelo menos romper a associação desta com a celulose.

As plantas superiores contêm, em peso seco, a composição apresentada na Tabela 1. Para algumas madeiras brasileiras, estes dados aparecem na Tabela 2.² O conteúdo de celulose, no entanto, pode variar desde 20% para o capim, até 90% para as fibras de algodão.

A celulose é um homopolímero linear, cujas unidades são moléculas de glicose unidas por ligações glicosídicas β -1,4, sendo a glicose um açúcar de 6 átomos de carbono, ou seja, uma hexose (Fi

gura 1).

Assim como a celulose, a hemicelulose é um polissacárido. No entanto, a hemicelulose é um heteropolímero linear, cujos monômeros são hexoses e pentoses (açúcares com 5 átomos de carbono). Os principais constituintes da hemicelulose são arabinose e xilose (pentoses) e manose (hexose) (Figura 2).

A lignina é um polímero de estrutura polifenólica tridimensional, formado por unidades de álcool coniferílico (no caso das gimnospermas) e siringílico (no caso das angiospermas).

Por reações de hidrólise ácida^{3,4}, alcalina⁵ ou enzimática^{15,16,17}, a celulose é decomposta em seus monômeros, o mesmo acontecendo com a hemicelulose. Quanto à lignina são necessárias condições mais drásticas para sua despolimerização. Dentre os processos químicos de hidrólise ácida e alcalina, o tratamento em meio ácido é mais comumente aceito.

Para a hemicelulose, hidrolisada em condição ácida moderada, o rendimento é de 75 a 95%, enquanto que na hidrólise da celulose nativa (que exige maiores temperaturas ou altas concentrações de ácido) o rendimento é inferior (30 a 50%), devido à hidrólise incompleta e ao aparecimento de produtos de decomposição^{4,7}.

De maneira geral, a dificuldade na hidrólise da celulose é causada por dois principais fatores⁸:

- a) sua estrutura cristalina altamente ordenada;
- b) a presença de lignina rodeando as fibras de celulose e intimamente ligada a elas.

A ruptura desta estrutura e da rede de lignina facilita a ação catalítica do ácido ou das enzimas nas ligações químicas. O chamado pretratamento, que aumenta o rendimento e a velocidade da hidrólise, é aplicado à madeira e aos resíduos celulósicos antes do processo de sacarificação. Muitos métodos químicos e físicos de

pré-tratamento tem sido desenvolvidos^{7,13,14}. A Tabela 3 ilustra o efeito do pré-tratamento com Cadoxen (solução aquosa de etileno diamina e óxido de cádmio)⁷.

Os métodos físicos e químicos usados para tratar a madeira antes da hidrólise aumentam sensivelmente o rendimento da reação. No entanto, é importante considerar que o custo do pré-tratamento ainda é bastante alto, o que, adicionado ao custo da hidrólise, compromete seu uso dentro de processos industriais.

III - A HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

Muitos processos enzimáticos de interesse industrial tem sido desenvolvidos nos últimos anos⁹, dentre eles, a hidrólise enzimática da celulose.

Certos microorganismos tem a propriedade de produzir celulasas, que são enzimas que hidrolisam a celulose. Como exemplo, Trichoderma viride é um fungo que produz um complexo enzimático constituído por dois componentes. Uma destas frações consiste de exo e endo- β -1,4- glucanases, enzimas que degradam a celulose amorfa e derivados solúveis da celulose em dissacarídeos ou monossacarídeos (glicose). A outra fração é necessária para a hidrólise da porção cristalina e insolúvel, tendo atividade de descrystalização ou hidratação das cadeias de celulose^{6,9}.

A velocidade e extensão da hidrólise dependem da quantidade de enzima, do tipo de substrato e da maneira como o substrato é tratado^{8,10}. Um dos processos enzimáticos utiliza enzimas provenientes de uma cultura de T. viride que cresce em meio contendo celulose e outros nutrientes. O fungo produz as celulasas para o meio de cultura, de onde elas são extraídas por filtração do fungo. As celulasas são colocadas em contato com a celulose e a sacarifi

cação ocorre sob pressão atmosférica e a 50°C.^{9,11} Posteriormente, o açúcar é fermentado para produzir etanol. Os processos enzimáticos são realizados em condições amenas de temperatura e pressão, o que constitui uma vantagem do método. Também, a ação enzimática é específica, sendo hidrolisada apenas a celulose. No entanto, a velocidade da reação e concentração do produto são baixas, levando a estudos no sentido de aprimorar os métodos para uso em escala industrial⁹.

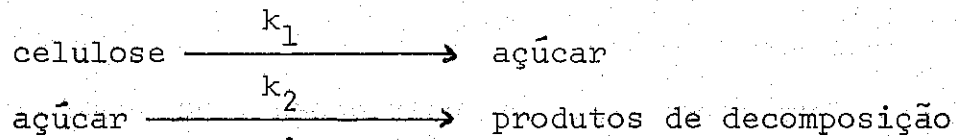
O desenvolvimento de técnicas de produção direta de etanol a partir de celulose, em um processo simultâneo de sacarificação e fermentação, tem por objetivo minimizar o problema de inibição das celulasas por produtos formados durante a sacarificação e manter a reação em alta velocidade por um período maior de tempo¹².

A hidrólise enzimática da celulose é um tema bastante atual na pesquisa científica e tecnológica^{15,16,17}, inclusive na tentativa de obter enzimas que degradem a lignina⁹. Os trabalhos que versam sobre o tema sugerem que, a médio prazo, esta tecnologia poderá ser aplicada em grande escala.

IV - A HIDRÓLISE ÁCIDA

IV-a) Tratamento cinético

Independentemente do pré tratamento ao qual a madeira foi submetida para diminuir o grau de cristalinidade e a presença de lignina ligada à celulose, a quantidade acessível deste polímero passa a ser hidrolisada. As condições de temperatura, pressão, acidez e tempo de reação devem ser escolhidas baseadas nas duas reações químicas predominantes que ocorrem no hidrolisador:



Isto significa que, nas condições do hidrolisador, tanto a celulose é hidrolisada como o açúcar formado é decomposto. Assim, as reações acima são reações consecutivas de primeira ordem onde:

- a) a quantidade de celulose sempre decresce;
- b) a quantidade dos produtos de decomposição sempre aumenta;
- c) a concentração de açúcar passa por um máximo.

Os k_i (onde: $i=1$ ou $i=2$) são as constantes de velocidade das reações e obedecem à seguinte relação:

$$k_i = A_i H^{m_i} \exp(-E_i/RT)$$

A_i , m_i e E_i são determinados experimentalmente e são característicos do substrato com o qual se está trabalhando;

H é a concentração do ácido em % de peso de ácido por peso de solução;

T é a temperatura em unidades K;

R é a constante dos gases (1,987 cal/mol.K.).

Lei cinética da reação de hidrólise da celulose é:

$$C = C_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (1)$$

onde:

t — tempo;

C — concentração de celulose no instante t , em peso de açúcar residual (potencial) por peso da mistura;

C_0 — concentração inicial da celulose.

A concentração de açúcar (G) em peso de açúcar por pe

so da mistura varia segundo a equação diferencial:

$$\frac{dG}{dt} = k_1 \cdot C - k_2 \cdot G \quad (2)$$

Substituindo (1) em (2), obtemos:

$$\frac{dG}{dt} = k_1 \cdot C_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} - k_2 \cdot G \quad (3)$$

A solução da equação (3) para $G(0) = 0$, é

$$G(t) = \frac{k_1 \cdot C_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t}) \quad (4)$$

Esta função $G(t)$ depende implicitamente da temperatura, concentração do ácido e do substrato usado. Em um processo descontínuo de uma etapa (onde o hidrolisador é carregado apenas uma vez e a reação é interrompida em um certo instante) a máxima concentração de açúcar ocorreria para t , H e T que resolvessem as equações abaixo:

$$\frac{dG}{dt} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{dG}{dH} = 0 \quad (6)$$

$$\frac{dG}{dT} = 0 \quad (7)$$

No entanto, verifica-se que G possui máximos no tempo e que esses máximos inexistem em relação a H e T , ou seja, as equações (6) e (7) não são satisfeitas para nenhum valor de H e T .

O tempo que maximiza a função G é:

$$t_{(G_{\text{máx}})} = \frac{1}{k_2 - k_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (8)$$

Substituindo (8) em (4), temos:

$$G_{\text{máx}} = C_0 \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{k_2/(k_1-k_2)} \quad (9)$$

O rendimento da reação é dado por $G_{\text{máx}}/C_0$.

A função rendimento máximo da relação (9) é indefinida para $k_1=k_2$. Quando k_1 tende a k_2 , G/C_0 tende a $e^{-1}=0,37$, à direita ou à esquerda; quando $k_2/k_1 \lll 1$, G/C_0 tende a 1 e quando $k_2/k_1 \lll 1$, G/C_0 tende a zero. O gráfico de G/C_0 em função de k_2/k_1 é apresentado na Figura 3.

O estudo do comportamento do rendimento em função de H e T é feito através de um mapeamento. Para ilustrar o mapeamento, foram usados os seguintes valores para os parâmetros:

$$\begin{aligned} A_1 &= 2,8 \times 10^{20} \text{ min}^{-1} & A_2 &= 4,9 \times 10^{14} \text{ min}^{-1} \\ E_1 &= 45100 \text{ cal/mol} & E_2 &= 32800 \text{ cal/mol} \\ m_1 &= 1,78 & m_2 &= 0,555 \end{aligned}$$

que foram determinados por Grethlein²⁰ para a hidrólise de papel em H_2SO_4 .

A cada valor de k_2/k_1 corresponde um rendimento para a reação como mostra a Figura 4. Cada curva, no mapeamento corresponde a um mesmo rendimento. Também nesta figura estão indicados alguns tempos de parada da reação ($t(G_{\text{máx}})$). Devido a dependência monotônica do rendimento com H e T , não existe limite de rendimento imposto pela cinética da reação, ou seja, seria possível obter rendimento próximo a 1. No entanto, isso ocorreria em concentração de ácido ou temperatura bastante elevadas, o que significa condições de trabalho antieconômicas. Assim sendo, as faixas de concentração de ácido e temperatura devem ser escolhidas não só segundo os critérios impostos pela cinética da reação, mas também segundo crité

rios econômicos e tecnológicos. A importância do conhecimento do comportamento das constantes de velocidade com acidez e temperatura é fornecer o embasamento teórico necessário para a otimização das condições do hidrolisador.

IV-b) Os processos industriais

Vários são os processos industriais de hidrólise ácida para a sacarificação da madeira descritos na literatura^{4,18,19}. Estes processos usam ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou ácido clorídico (HCl), em soluções concentradas ou diluídas.

Nos processos de hidrólise em solução aquosa concentrada de H_2SO_4 , o rendimento da sacarificação é alto. No entanto, é necessária a separação dos açúcares produzidos, uma vez que a posterior fermentação não ocorre em solução ácida concentrada. Também é necessário que o ácido seja reciclado (em vez de neutralizado) para o processo ser economicamente viável. Nos processos em que se usa HCl concentrado (ácido volátil), é possível sua recuperação por evaporação a vácuo, após a hidrólise, mas a energia gasta para a evaporação é alta e, como no caso de H_2SO_4 , são necessários equipamentos resistentes à corrosão.

Quando a hidrólise se realiza em meio ácido diluído (geralmente H_2SO_4), este é neutralizado, não havendo necessidade de sua reciclagem. Nesse caso, o processo é realizado em altas temperaturas e pressões (cerca de $180^{\circ}C$ e 10 atmosferas), melhorando o rendimento, mas aumentando o consumo de energia. Em linhas gerais, o processo de hidrólise ácida dá origem aos produtos indicados na Figura 5.

Os processos industriais de hidrólise ácida da madeira são conhecidos há várias décadas, e foram bastante usados nos anos

40, em diversos países ocidentais. Os principais processos são os de Bergius⁴ (HCl concentrado), Scholler⁴ (H₂SO₄ diluído) e Madison^{4,18} (também H₂SO₄ diluído, em processo contínuo). Atualmente, a hidrólise ácida da madeira somente é praticada em grande escala na Rússia onde se usa uma variação do processo Scholler²¹. A Figura 6 mostra esquematicamente, este processo. A madeira picada é colocada no hidrolisador onde é adicionada solução de H₂SO₄ (0,5% em peso) a 180°C em sistema fechado. Após a hidrólise, a solução contendo cerca de 3-4% de açúcar é transferida para um evaporador onde é extraído furfural. A seguir, a solução é neutralizada e filtrada, sendo então levada aos fermentadores. Desta feita, obtém-se vinho (a partir dos açúcares fermentáveis) e é recolhido CO₂. O vinho é destilado resultando etanol de alta pureza. As pentoses que permanecem em vinhaça sofrem posterior fermentação aeróbica, fornecendo proteínas (ração animal) como produto final da fermentação. Um subproduto importante da sacarificação é a lignina, que pode ser facilmente tratada e aglomerada em coque siderúrgico. Valores típicos dos rendimentos obtidos²¹ são mostrados na Figura 7.

V - CONCLUSÃO

Uma análise dos processos de produção de etanol a partir da hidrólise de madeira mostra que o método atualmente viável é o da hidrólise ácida. Os processos industriais de hidrólise enzimática ainda não estão completamente desenvolvidos.

A otimização do processo industrial de hidrólise ácida, como foi apresentada neste trabalho, refere-se a sistemas fechados onde a madeira é hidrolisada com apenas um carregamento de solução ácida. A análise apresentada pode ser estendida para processos industriais onde sejam usadas lavagens sucessivas ou outros ácidos

fortes, desde que sejam medidos os parâmetros cinéticos das reações.

Um estudo baseado em medidas em laboratório com uma análise detalhada dos parâmetros envolvidos nos parece essencial para a crítica e adaptação das tecnologias existentes.

Os rendimentos obtidos atualmente, bastante baixos, podem estar limitados não só pelas dificuldades tecnológicas mas também pela limitação no conhecimento do comportamento do sistema madeira - solução ácida dentro do hidrolisador.

VI - COMENTÁRIOS

Enquanto a hidrólise enzimática é um processo que está ainda em desenvolvimento e ao qual se dedicam vários grupos de pesquisa, a hidrólise ácida teve seu desenvolvimento algumas décadas atrás, tendo sido deixada de lado por muitos anos. Devemos fazer excessão às fábricas de etanol existentes na Rússia, onde é aplicado o processo Schöller com algumas modificações. No entanto, o produto mais importante destas fábricas é a ração animal, obtida pelo crescimento de fermentos em solução de pentoses.

Os métodos industriais de hidrólise ácida foram desenvolvidos na época em que era de maior interesse a obtenção do combustível líquido, não se dando muita importância ao balanço energético (quantidade de energia injetada no sistema em relação à quantidade de energia obtida no produto). Atualmente, o processo russo é otimizado para o abeto da Sibéria (madeira da região), onde o balanço energético não é ponto vital, já que aquele país dispõe de gás natural em abundância e principal objetivo é a obtenção de alimento.

A adaptação dos métodos de hidrólise ácida para as ne

cessidades brasileiras deve considerar fatores que levam à otimização do processo dentro de nossa realidade:

- o comportamento químico da madeira a ser usada (determinação de acidez, temperatura, melhor tempo de parada de reação para a obtenção do melhor rendimento de açúcar);
- reaproveitamento do calor e minimização do consumo de energia para a destilação do etanol (por exemplo, destilação do etanol até 90% seguida por desidratação) com o propósito de otimizar o balanço energético.

A produção de etanol de madeira certamente é uma opção energética de interesse, principalmente se considerarmos que as regiões de reflorestamento não competem com as culturas de alimento (comparando-se as altas quantidades de nutrientes retiradas do solo pelas culturas de milho, cana de açúcar, feijão, etc, com as necessidades da madeira). Também, a possibilidade de se fermentar aerobicamente e vinhoto para a obtenção de proteínas, faz deste último uma fonte de alimentos, além de minimizar o seu teor poluente. A obtenção do coque siderúrgico a partir da lignina e a produção de ração animal valorizam o quadro econômico do processo.

Parêce fundamental aos autores o domínio da tecnologia e a racionalização na obtenção da matéria prima e no aproveitamento da biomassa florestal.

Ainda é importante salientar que nenhum trabalho isolado pode fornecer critério para a escolha das opções que venham a superar impasses energéticos.

Todas as análises, sejam dos processos de produção, econômicas, de impacto ambiental, etc., fornecem traços de um quadro que, para ser composto, necessita de um processo de discussão abarcando todas as áreas. A opção depende de decisão quanto a indicado

res técnicos, tecnológicos, sociológicos, políticos e economicos provenientes das análises citadas. Estas decisões, a nosso ver, só podem ser tomadas a partir de um amplo processo de debate que envolva o conjunto da sociedade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Dra. Dora Soria de Perez pelos valiosos comentários acerca deste trabalho e ao Prof. José Goldemberg pelas informações prestadas e pelo estímulo quando da realização deste trabalho.

BIBLIOGRAFIA

1. E. B. Cowling e W. Brown, Advan. Chem. Ser., 1979, 95, 152.
2. R. Sadir e R. S. Papini, Coletânea do ITAL, vol. 1, 1965/66, p. 379 - 433.
3. M. L. Nelson, J. Polym. Sci., 1960, 43, 351.
4. H. F. Wenzl, "The Chemical Technology of Wood, Academic Press, New York, 1970, cap. IV, p. 157 - 252.
5. R. L. Whisley e J. N. Be Miller, Adv. Carbohydr. Chem., 1958, 13, 289.
6. S. E. Dyess, G. H. Emert, In: Maketta, J. J. and Cunningham, W. A., "Encycl. Chem. Process Des." Dekker, New York, 1978, vol. 7, p. 49-58.
7. M. R. Ladisch, Process Biochem, 1979, 14 (1), 21-23,25.
8. E. B. Cowling, Biotechnol. and Bioeng. Symposium nº 5, John Willey and Sons, Inc., 1975, p. 163-181.
9. K. J. Skinner, Chem.Eng. News, 1975, 53 (33), 22-41.
10. A. A. Huang, Biotechnol. and Bioeng. Symposium, nº 5, John Willey and Sons, Inc., 1975, p. 245-252.
11. M. Mandels e R. E. Andreotti, Process Biochem., 1978, 13 (5), 6-13.

12. P. J. Blotkamp et al., AICHE Symp. Ser., 1978, 74 (181), 85-90.
13. M. R. Ladisch et al., Science, 1978, 201, 743.
14. M. A. Millet et al., Biotechnol. and Bioeng. Symp. n° 5, 1975 ,
p. 193-219.
15. Biotechnol. and Bioeng. Symp. n° 4, 1974.
16. Biotechnol. and Bioeng. Symp. n° 5, 1975.
17. Biotechnol. and Bioeng. Symp. n° 6, 1976.
18. E. E. Harris e E. Beglinger, Industrial and Engineering Chemistry, 1946, 38 (9), 890-895.
19. N. Gilbert et al., Industrial and Engineering Chemistry, 1952
44 (7), 1712-1720.
20. H. E. Grethlein, Biotechnol. and Bioeng. Symp. n° 5, 1975, p-
303-318.
21. J. Goldemberg, comunicação particular.

TABELA 1 - Principais componentes das plantas superiores

Componentes	%	
Celulose	40 a	60
Hemicelulose	15	30
Lignina	20	35

TABELA 2 - Componentes de algumas madeiras brasileiras²

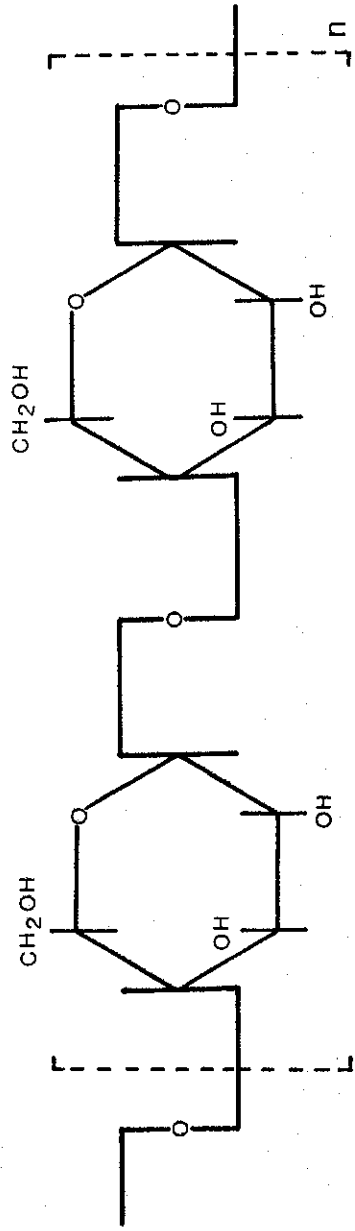
Madeira	Extratos*	Lignina	Celulose	Hemicelulose
	%	%	%	%
Peroba	4,6	24,5	52,0	18,9
Pinho	1,3	30,3	59,8	8,6
Cedro	3,2	29,7	52,7	14,4
Babaçu	2,7	31,9	46,1	19,3

* Extratos totais após 4 horas de extração com álcool e 6 horas com álcool benzol.

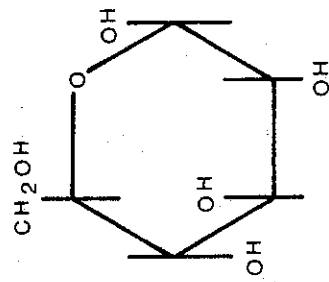
TABELA 3 - Efeito do pré-tratamento com Cadoxen na conversão da celulose⁷

% de conversão de celulose em glicose		
Resíduo	não tratada	pré-tratada
Bagaço de cana	7.	92.
Sabugo de milho	20.	90.

FÓRMULAS ESTRUTURAIS DA CELULOSE E GLICOSE

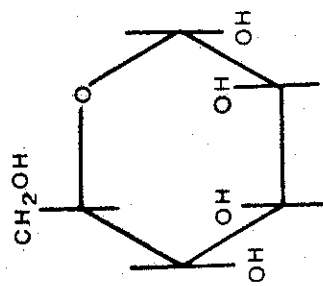


Celulose

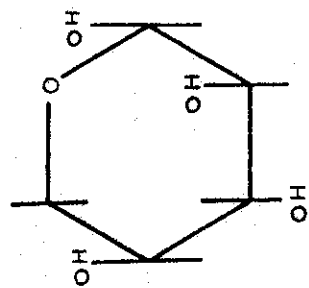


Glicose

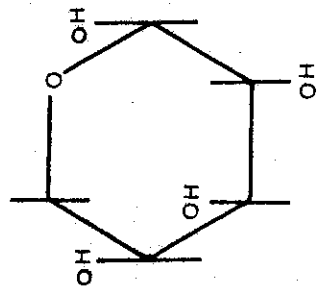
FÓRMULAS ESTRUTURAIS DOS PRINCIPAIS AÇÚCARES CONSTITUINTES DA HEMICELULOSE



Manose



Xilose



Arabinose

Fig. 2

RENDIMENTO EM FUNÇÃO DA RAZÃO ENTRE AS CONSTANTES
DE VELOCIDADES

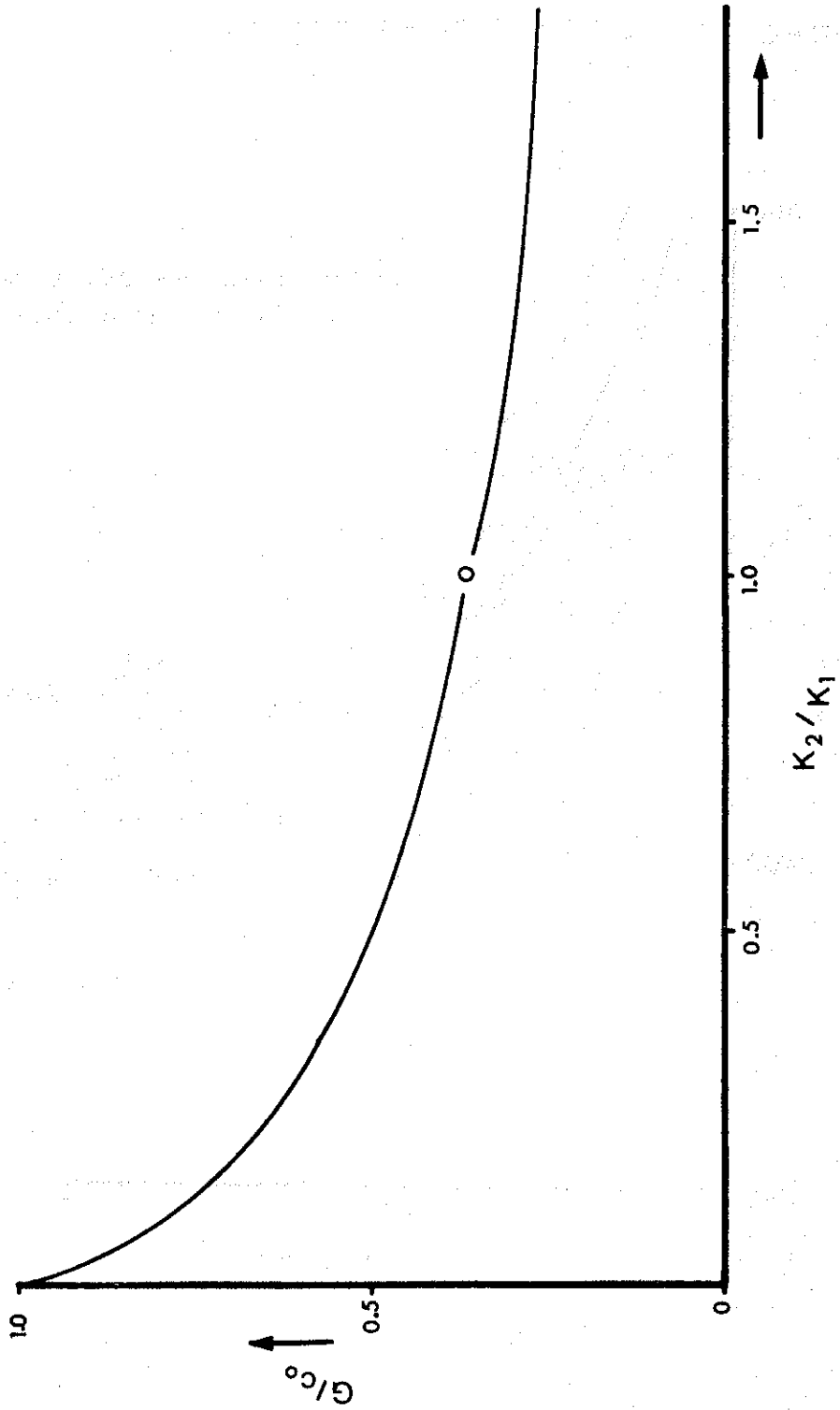


Fig. 3

MAPEAMENTO DOS DIVERSOS RENDIMENTOS PREVISTOS
EM FUNÇÃO DA ACIDEZ E TEMPERATURA

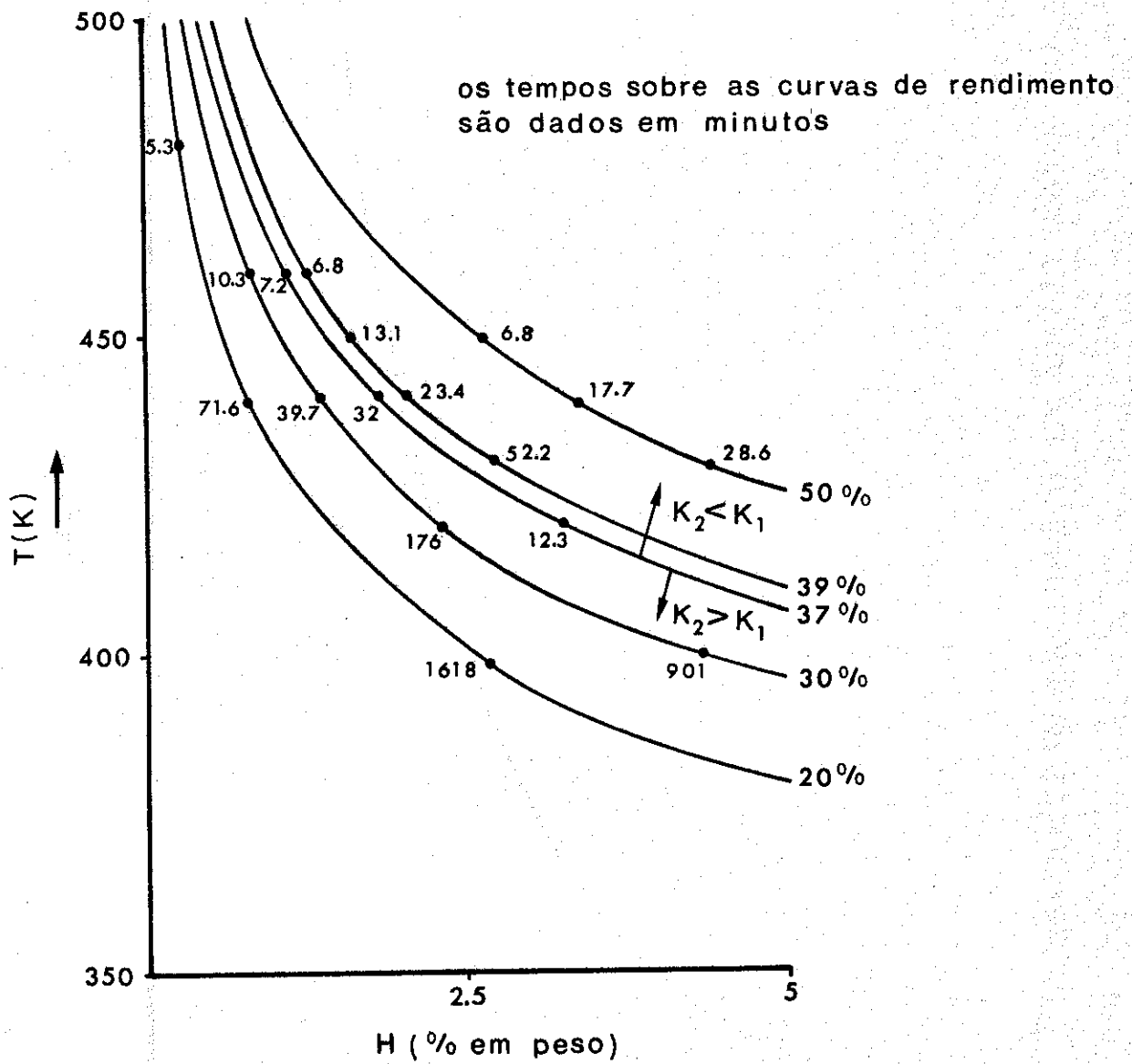


Fig. 4

PRODUTOS OBTIDOS POR HIDRÓLISE ÁCIDA DA MADEIRA

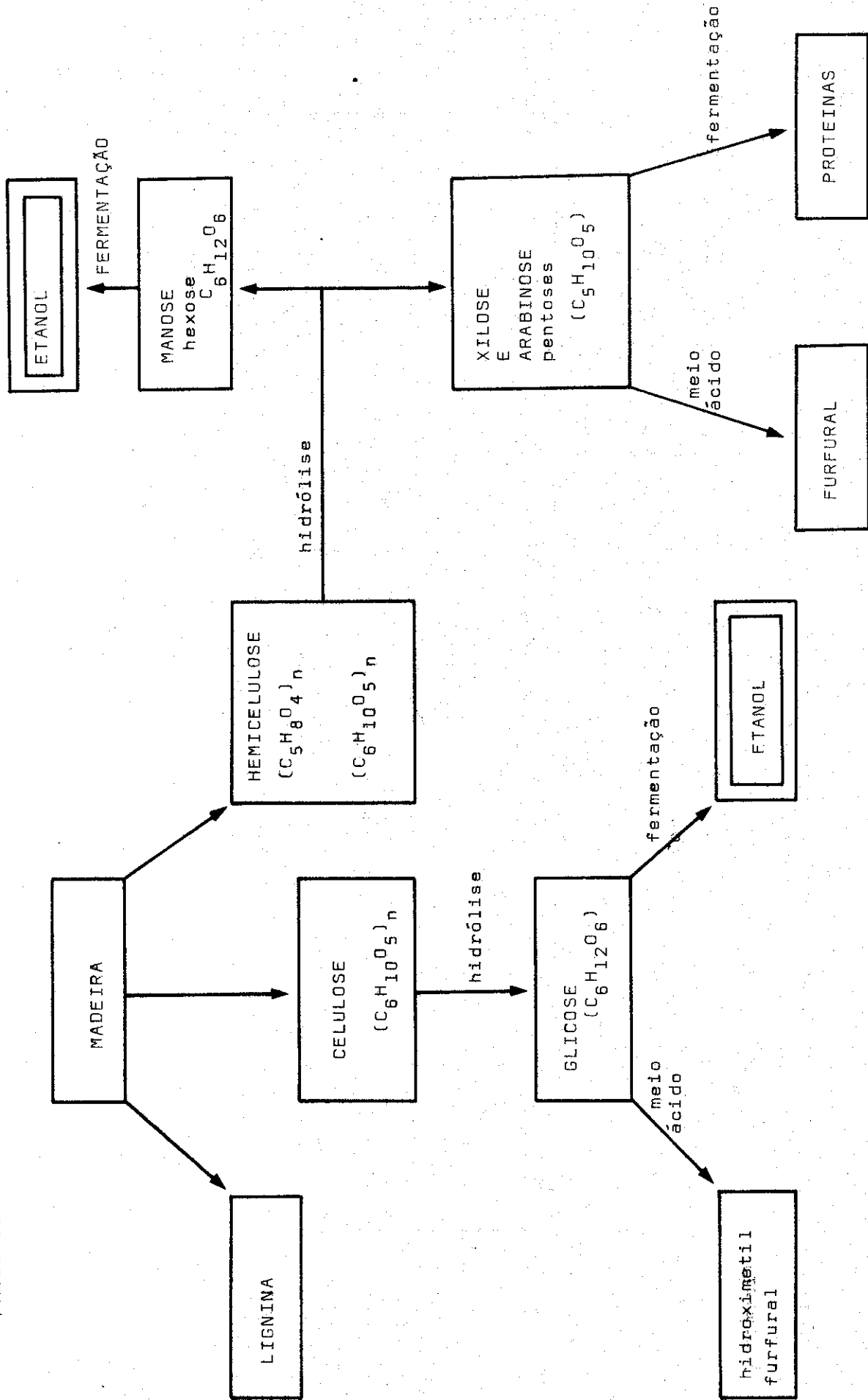


Fig. 5

ESQUEMA DO PROCESSO DE HIDRÓLISE ÁCIDA DA MADEIRA

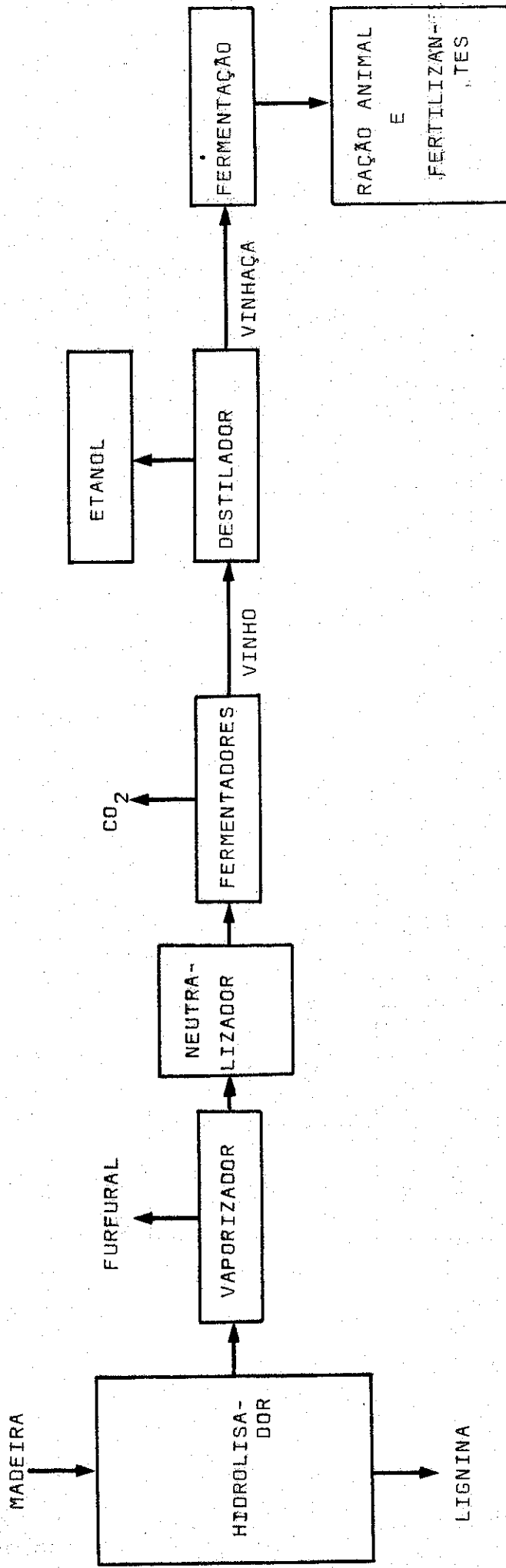


Fig. 6

VALORES TÍPICOS DOS RENDIMENTOS OBTIDOS NA HIDRÓLISE ÁCIDA DA MADEIRA

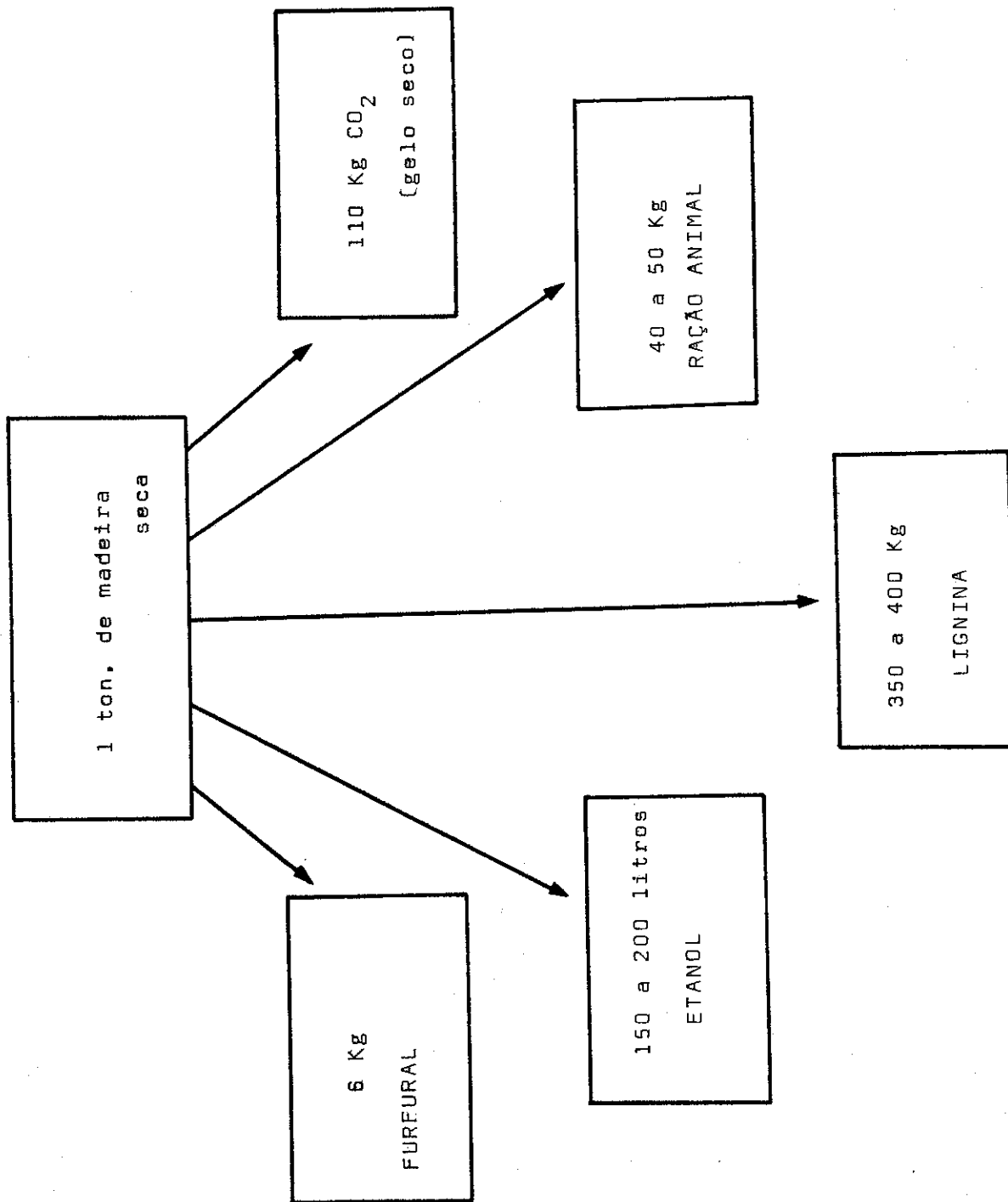


Fig. 7