

ESTUDO DAS ROTAS DE HIDRÓLISE QUÍMICA E BIOLÓGICA PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO A PARTIR DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS

Camila Reis de Araújo¹

Carolina Vicência Santos Garrido²

João Marcus Grillo Moraes Santos³

Simone Costi Stangherlin Leal⁴

Leila Maria Aguilera Campos⁵

RESUMO

A cana-de-açúcar é a principal matéria-prima utilizada no Brasil para a produção de etanol. Este processo gera milhões de toneladas de bagaço, tornando a produção de etanol de segunda geração a partir deste agrossíduo uma alternativa promissora. Devido à sua importância econômica, faz-se necessária a otimização das etapas de produção, buscando uma maior competitividade no mercado de combustíveis. A escolha das rotas de hidrólise é de fundamental importância, podendo ser realizadas rotas biológicas ou químicas, ambas responsáveis pela conversão propriamente dita de celulose em açúcares fermentescíveis. Este trabalho visa uma revisão bibliográfica dos principais aspectos a serem observados durante a escolha da rota de hidrólise.

Palavras-chave: Etanol de segunda geração; Hidrólise; Resíduos lignocelulósicos.

ABSTRACT

The sugarcane is the main source used to produce ethanol in Brazil. This process generates millions of tons of bagasse, making the production of second generation ethanol from this agricultural residues a promising alternative. Because of its economic importance, it is necessary to optimize the production stages, seeking greater competitiveness in the fuel market. The definition of the hydrolysis way is fundamental and it may be executed by biological or chemical routes, both responsible for the actual conversion of cellulose into fermentable sugars. This study presents a review of literature about the main aspects related to the choice of hydrolysis method.

Keywords: Second generation ethanol; Hydrolysis; Lignocellulosic residues.

1 INTRODUÇÃO

¹ Graduanda em Engenharia Química, Voluntária do Núcleo de Química Verde. camilareis.araujo@hotmail.com

² Graduanda em Engenharia Química, Bolsista da FAPESB (Nº BOL1570/2013). carolinagarrido01@gmail.com

³ Graduando em Engenharia Química, Voluntário do Núcleo de Química Verde. jhonny.marcus@gmail.com

⁴ Graduando em Engenharia Química, Voluntária do Núcleo de Química Verde. simone.stang@gmail.com

⁵ Doutoranda em Engenharia Química, UNIFACS, Rua Agnelo Brito, nº116, CEP: 40220-070, Salvador, BA. leila.campos@pro.unifacs.br

O Brasil é um dos principais produtores de cana-de-açúcar do mundo, o que torna o bagaço de cana uma alternativa promissora na produção de etanol de segunda geração, principalmente por reunir atributos econômicos e ser comercialmente competitivo com o óleo combustível. Isto se dá em virtude de várias vantagens, como sua grande disponibilidade, seu alto poder calorífico de 3.700 kcal/kg, seu custo mínimo e sua possibilidade para uso no local, evitando um aumento nos gastos relacionados ao transporte (PELLEGRINI, 2002; RABELO, 2010).

Somente no Brasil, estão previstas a produção de 652,02 milhões de toneladas de cana-de-açúcar para a safra 2013/14, o que significa um aumento de 10,7% na quantidade de cana a ser moída em relação à safra 2012/13. A partir desta produção são esperados 40,97 milhões de toneladas de açúcar e 27,17 bilhões de litros de etanol. Desta forma, a cana-de-açúcar passa a ser a matéria-prima mais utilizada na produção de etanol carburante no Brasil (CONAB, 2013).

A produção de açúcar e de etanol de primeira geração utiliza menos de um terço da energia contida na cana-de-açúcar, proveniente de seu caldo. Isso significa que mais de dois terços de sua energia está disponível principalmente no bagaço e na palha. Considerando que 70% do bagaço de cana gerado é utilizado para a produção de energia através de sua queima em caldeiras, cerca de 30% deste fica sem utilidade (BASTOS, 2007; CONAB, 2011). Este grande excedente vem despertando o interesse da indústria sucroalcooleira devido à possibilidade de agregar tecnologias sustentáveis à sua cadeia produtiva através do conceito de biorrefinaria, podendo gerar etanol de segunda geração e outros insumos de alto valor agregado a partir de um aproveitamento integral da biomassa da cana-de-açúcar (CANILHA, 2010).

Para a produção de etanol de segunda geração, 83,3 litros podem ser gerados a partir de uma tonelada de bagaço de cana, o que possibilita um aumento da produção de etanol sem a necessidade de aumentar a área plantada de cana-de-açúcar (CONAB, 2011). Com o desenvolvimento da agroindústria canavieira, a produção do bioetanol poderia reduzir em 33% a área plantada de cana por unidade de etanol de segunda geração (CGEE, 2005).

Diante destes números, os resíduos agrícolas e subprodutos agroindustriais vêm despertando interesse por seu potencial como biomassa energética. Com isso desenvolveu-se a tecnologia para a produção do etanol de segunda geração, na qual a

celulose presente na estrutura desses materiais é hidrolisada a açúcares fermentescíveis com a finalidade de produzir etanol (PIETROBON, 2008).

2 ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO

Para um aperfeiçoamento da produção de etanol de segunda geração faz-se necessária uma compreensão da matéria-prima utilizada e de seus componentes. O bagaço de cana-de-açúcar é um material lignocelulósico não homogêneo, constituído por células esclerenquimáticas (fibras), células parenquimáticas (medula) e células epidérmicas (HENDRIKS; ZEEMAN, 2008). A Figura 1 representa um esquema da estrutura lignocelulósica (RUBIN, 2008).

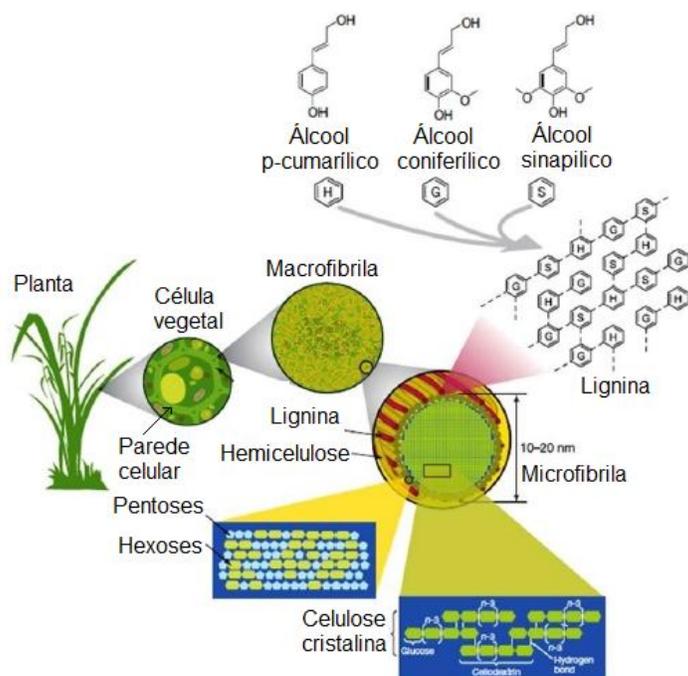


Figura 1 - Representação esquemática da estrutura lignocelulósica

Fonte: RUBIN, 2008.

Os materiais lignocelulósicos são compostos por três diferentes tipos de polímeros associados entre si: celulose, hemicelulose e lignina (FENGEL; WENEGER, 1989). Estes componentes estão distribuídos na cana-de-açúcar da seguinte forma (Tabela 1):

Tabela 1 - Composição do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*

Componentes	Fração (% m/m)
Celulose	34,1 ± 1,2
Hemicelulose	29,6 ± 1,4
Lignina	19,4 ± 0,4
Cinzas	7,9 ± 1,1
Umidade	4,4 ± 0,1
Total	95,5 ± 4,3

Fonte: MAEDA et al., 2011.

A celulose é um polímero linear que possui como unidade básica de repetição a celobiose, um dímero de glicose, e tem como função dar proteção, forma e suporte às células vegetais (Figura 2). As cadeias de celulose são constituídas por camadas unidas por forças de Van der Waals, sendo que em sua estrutura há a ocorrência de vários grupos de hidroxila interligados por ligações de hidrogênio da mesma molécula (intramoleculares) e entre os grupos de hidroxila das moléculas adjacentes (intermoleculares) (PIETROBON, 2008).

Figura 2 - Estrutura molecular da celulose

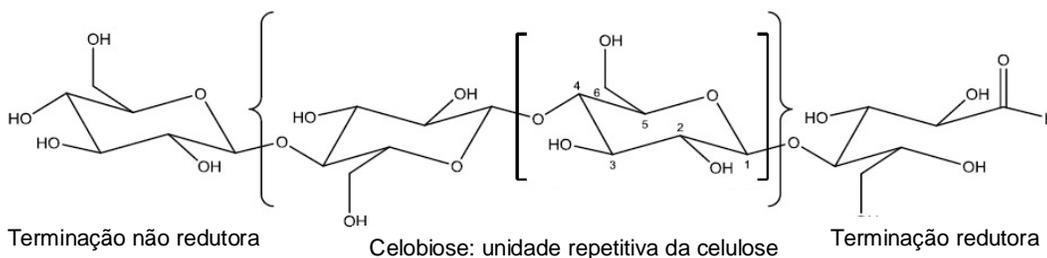


Figura 2 - Estrutura molecular da celulose

Fonte: Modificado de Klemm e colaboradores (2005).

É devido às suas fortes ligações de hidrogênio que a celulose possui estrutura rígida e é praticamente insolúvel em água e em solventes orgânicos comuns (CARVALHO, 2011). A organização das cadeias de celulose forma regiões cristalinas intercaladas por regiões amorfas (Figura 3), sendo que a região cristalina é fortemente organizada conferindo resistência e proteção contra a degradação externa, e a região amorfa não possui uma organização molecular, tornando-a mais susceptível à degradação externa (FENGEL; WENEGER, 1989).



Figura 3 - Representação esquemática da organização das cadeias de celulose

Fonte: adaptada de Gurgel (2010).

A lignina é uma macromolécula aromática que possui uma estrutura polifenólica complexa, sendo composta basicamente de unidades de fenilpropano (Figura 4). Essa apresenta uma conformação tridimensional e amorfa e age como material adesivo, agente de enrijecimento e como barreira contra a degradação enzimática, microbiana e oxidação da parede celular. A lignina é depositada juntamente com carboidratos, formando ligações covalentes com unidades monossacarídicas da hemicelulose (CARVALHO, 2011).

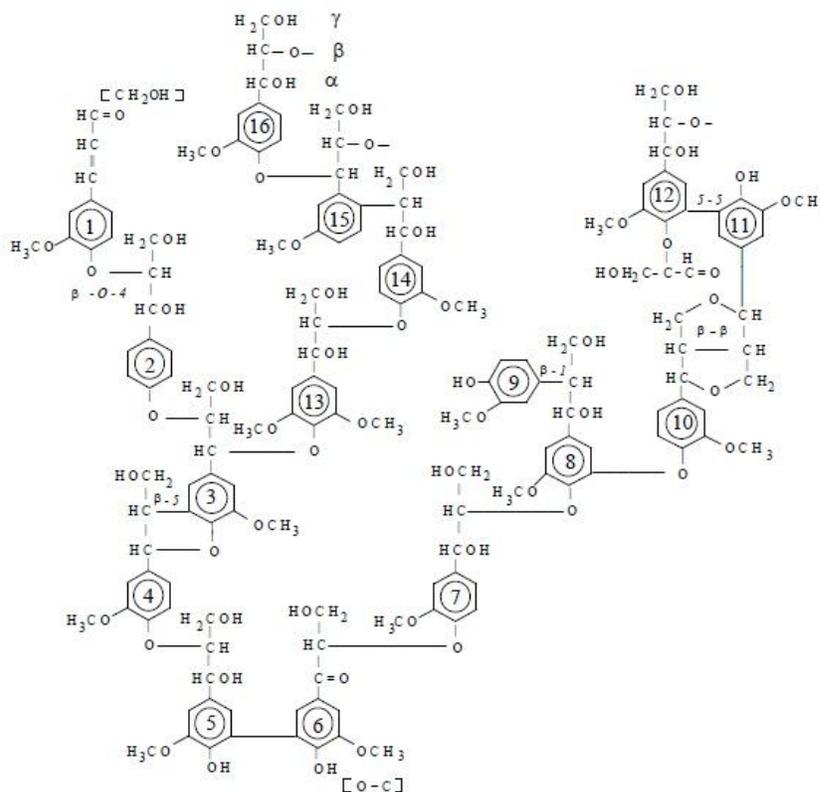
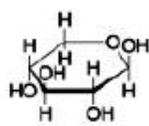


Figura 4 - Representação esquemática da lignina proposta por Adler

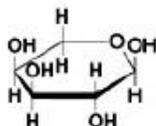
Fonte: (FENGEL; WEGENER, 1989).

A hemicelulose é uma estrutura amorfa formada por polímeros heterogêneos de pentose (xilose, arabinose), hexoses (glicose, manose, galactose) e ácidos de açúcar, conforme representado na Figura 5 (MORAIS, 2005). Sua estrutura apresenta ramificações e cadeias laterais que interagem facilmente com a celulose, dando estabilidade, elasticidade e flexibilidade à estrutura. A hemicelulose serve de conexão entre a celulose e a lignina uma vez que suas cadeias laterais permitem que ela interaja também com a lignina (HENDRIKS; ZEEMAN, 2008).

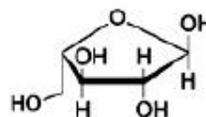
PENTOSES



β -D-xilose

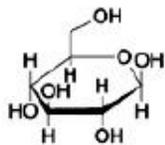


α -D-arabinopiranoose

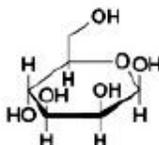


α -L-arabinosefuranose

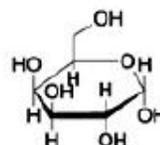
HEXOSES



β -D-glucose



β -D-manose



α -D-galactose

Figura 5 - Alguns componentes da fração hemicelulose

Fonte: Modificado de Moraes (2005).

A produção do etanol de segunda geração envolve quatro principais etapas: inicia-se pelo pré-tratamento da biomassa, seguido da hidrólise com produção de açúcares simples, que serão levados para a etapa de fermentação e, em seguida a separação do produto pelo processo de destilação. O pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar visa aumentar a área superficial da celulose e reduzir sua cristalinidade, uma vez que esta se encontra envolvida por camadas de lignina e hemicelulose. Realizar a hidrólise da biomassa nativa sem a etapa de pré-tratamento significa obter um rendimento inferior a 20% no processo devido às suas características estruturais como cristalinidade, porosidade, superfície de contato e revestimento por lignina e hemicelulose (HAMELINCK et al., 2005).

A etapa de hidrólise consiste na degradação das cadeias poliméricas da celulose em monômeros de glicose. Há dois principais tipos de hidrólise, a ácida e a enzimática. A ácida envolve um catalisador ácido e sua conversão é rápida, sendo necessário um minucioso controle da reação com o objetivo de evitar a formação de produtos indesejáveis e inibidores do processo. Na hidrólise enzimática o catalisador é de origem biológica, os quais possuem ações altamente específicas sendo necessário um controle específico do meio de reação (OLIVEIRA; VASCONCELOS, 2006).

3 HIDRÓLISE ÁCIDA

O fundamento da hidrólise ácida consiste na quebra das moléculas de celulose, presentes nas fibras do bagaço de cana-de-açúcar, por meio da adição de ácido. O catalisador ácido utilizado nesse tipo de hidrólise age de maneira rápida no que diz respeito à conversão da celulose em hexoses, e por isso, a reação deve ser controlada para evitar reações paralelas indesejáveis. O tratamento com soluções ácidas necessita de quantidades adequadas de água para que sua eficiência seja elevada. Isto porque, o ácido em meio aquoso dissocia-se formando o íon hidroxônio, o qual é transportado para o interior da biomassa a fim de promover a quebra das ligações glicosídicas (GURGEL, 2010; HAMELINCK, 2005).

Os processos de hidrólise ácida podem ser realizados a partir de dois tipos de catalisadores: ácido diluído, com concentrações do ácido menores que 5% (m/v), e ácido concentrado, com concentrações do ácido maiores que 5% (m/v) (GURGEL, 2010).

Na formação de açúcares, o fator concentração do ácido é de grande importância, pois quando esta concentração é elevada, a conversão de moléculas de celulose em hexoses ocorre de maneira mais rápida (NEUREITER et al., 2002).

A temperatura também se apresenta como fator importante, porém, o impacto esta relacionado à degradação dos açúcares formados pela hidrólise da celulose, logo, o controle da mesma deve ser minucioso. Quando a temperatura do meio reacional é muito alta, a produção de açúcares é mais rápida, bem como a degradação dos mesmos. Isto ocorre porque com o aumento da temperatura, a reação chega mais rapidamente à taxa máxima de açúcares, entretanto, a degradação também ocorre de forma mais rápida (NEUREITER et al., 2002).

A hemicelulose normalmente é muito mais suscetível à hidrólise ácida do que a celulose. Quantidades superiores a 85% de glicose podem ser obtidas da hemicelulose em condições de reação relativamente amenas, com apenas uma pequena parte da celulose sendo convertida a glicose. Condições mais severas são necessárias para atingir níveis altos de glicose a partir da celulose, no entanto, elas levam à degradação do açúcar liberado da hemicelulose, que se encontra no meio reacional, resultando em produtos secundários indesejados, fortes inibidores da fermentação (furfural, 5-

hidroximetilfurfural, ácido acético, ácido fórmico, ácido 4-hidroxibenzóico, ácido vanílico, fenol, formaldeído e outros) (BRETHAUER, 2010).

Atualmente, a hidrólise com ácido diluído vem sendo amplamente abordada na literatura, sendo os ácidos, sulfúrico e o clorídrico normalmente os mais empregados (XIANG, 2002). Um maior interesse na utilização destas soluções diluídas reside no benefício econômico proporcionado por este processo, já que o baixo consumo de ácido diminui os custos com matéria-prima e equipamentos, devido à menor corrosividade destes (GURGEL, 2010). Entretanto, o uso de ácidos diluídos não proporciona um inchamento adequado da região cristalina da celulose, o que leva a uma baixa taxa de conversão celulose-açúcar. Para se alcançar taxas aceitáveis de conversão da celulose à glicose, em tempos razoavelmente curtos e com o uso de ácidos diluídos, é necessário um incremento na pressão e na temperatura, devido à inacessibilidade aos cristalitos de celulose, o que provoca a degradação de uma quantidade considerável de açúcares e lignina solúvel, levando a um baixo rendimento da hidrólise e da fermentação (SAEMAN, 1981; XIANG, 2002).

A hidrólise com ácidos concentrados, ao contrário da realizada com ácidos diluídos, ocasiona um intumescimento da celulose com consequente ruptura da mesma e insignificante destruição da glicose. Por este motivo, este processo apresenta maiores rendimentos, mesmo em baixas temperaturas. No entanto, o custo com o ácido é relativamente alto, o que faz com que seja imprescindível sua recuperação, um processo lento e de difícil desenvolvimento (ABASAEED, 1987).

Embora o princípio de clivagem de ligações glicosídicas pela reação catalisada com ácido seja conhecido, os dados cinéticos e o curso geral da degradação são influenciados tanto pelo meio ácido aplicado quanto pelas características da celulose (FENGEL; WEGENER, 1989; XIANG, 2002).

Também influenciam na taxa geral de hidrólise das ligações glicosídicas a atividade hidrolítica, expressa pelo valor de pH, e a força ácida, expressa pela função de acidez de Hammett (H_0), quando se trata de reações catalisadas com ácidos em concentrações muito altas. Os parâmetros adicionais que devem ser verificados são temperatura e pressão, visto que, um incremento na temperatura e na pressão promove um aumento na velocidade de hidrólise em alguma extensão, dependendo das características do ácido em questão (VINK, 1966).

4 HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

O bagaço de cana-de-açúcar também pode ser hidrolisado por rotas biológicas com o uso de enzimas secretadas por microrganismos. O uso destes biocatalisadores, altamente específicos, reduz a geração de subprodutos indesejáveis e dispensa a utilização de equipamentos resistentes à corrosão, trazendo benefícios econômicos, tanto do ponto de vista energético quando do ponto de vista metalúrgico, quando comparado à hidrólise ácida. Além disso, as condições de operação da hidrólise enzimática são mais brandas do que os processos químicos, tanto para pressão como para temperatura e pH. Em contrapartida, as enzimas possuem um alto custo e são extremamente sensíveis, tornando necessário o controle rigoroso de diversos parâmetros (CARVALHO, 2011; CASTRO, 2010; PIETROBON, 2008).

As celulasas são enzimas capazes de hidrolisar materiais lignocelulósicos, liberando açúcares fermentescíveis, como a glicose (CASTRO 2010). A maioria delas é constituída por um domínio catalítico ligado a partir de uma sequência glicosídica a um domínio denominado “Core Binding Domain”, (CBD), responsável por promover a ligação entre a enzima e o substrato (SRISODSUK, 1994 apud PIETROBON, 2008). A Figura 6 representa o esquema de uma enzima celulase (BANSAL et al., 2009 apud CARVALHO, 2011).

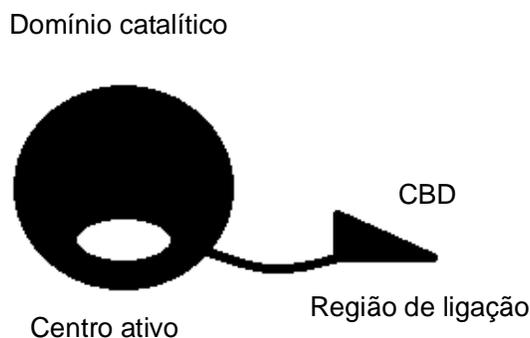


Figura 6 - Representação esquemática da celulase

Fonte: (BANSAL et al., 2009 apud CARVALHO, 2011).

O complexo enzimático de celulases é composto principalmente por endoglucanases, exoglucanases e β -glucosidases, divididos de acordo com o local de atuação (Figura 7) (CARVALHO, 2011; CASTRO, 2010).

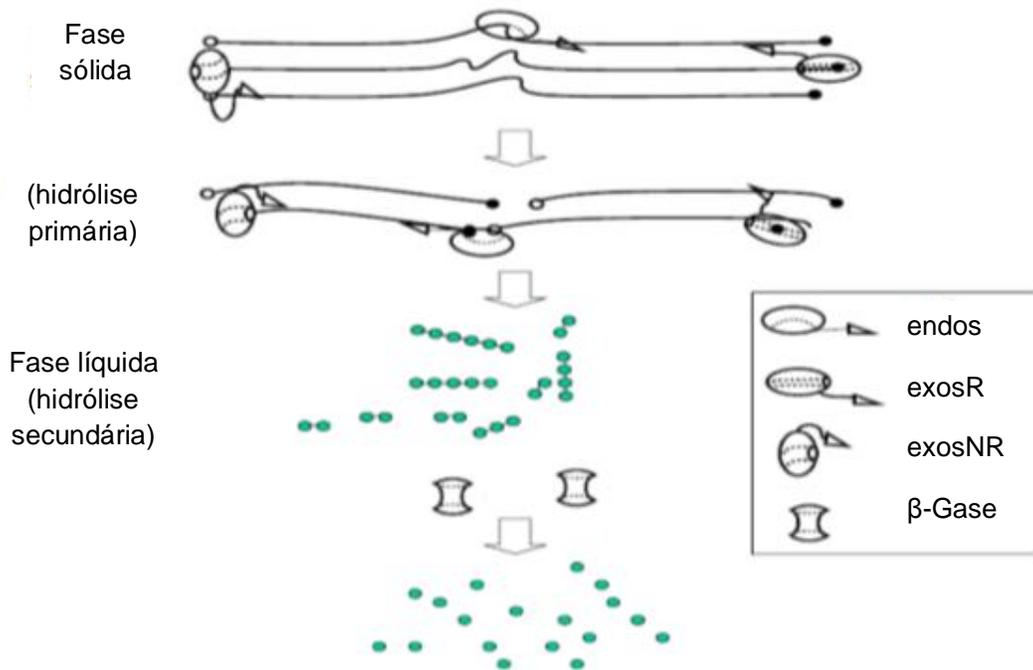


Figura 7 - Representação esquemática da hidrólise da celulose e da ação das celulases: endoglucanases (endos), exoglucanases de terminais redutores (exosR), exoglucanases de terminais não redutores (exosNR) e β -glucosidases

Fonte: (BANSAL et al, 2009 apud CARVALHO, 2011).

As endoglucanases são responsáveis pelo início da hidrólise e realizam uma clivagem randômica das ligações glicosídicas internas da fibra lignocelulolósica, tornando-as mais expostas. Por este motivo elas são responsáveis por reduzir o grau de polimerização da fibra, gerando regiões amorfas e liberando oligossacarídeos com diferentes graus de polimerização, além de terminais redutores e não redutores. Essas regiões amorfas permitem uma melhor ação das enzimas por não possuírem ligações intermoleculares de hidrogênio tão fortes quanto às regiões cristalinas (MENDES, 2010).

As celulases responsáveis por atuar na região externa da celulose são as exoglucanases, divididas em celobiohidrolases tipo I e II, e glucano hidrolases. A celobiohidrolase tipo I hidrolisa os terminais redutores e a tipo II hidrolisa os terminais não redutores da celulose. Essas são responsáveis pela ruptura física do substrato,

promovendo uma desestratificação das fibras e um aumento considerável das regiões amorfas. O produto liberado a partir da ação das celobiohidrolases é a celobiose, um dímero de glicose, sendo este também um inibidor da ação dessas enzimas. As glucanohidrolases também agem nas extremidades dos oligossacarídeos, porém são capazes de liberar glicose diretamente deste polímero (PIETROBON, 2008; MACHADO, 2009; MENDES, 2010).

O último tipo de celulase a atuar na hidrólise é a β -glucosidase, que promove a liberação de glicose a partir da celobiose. Assim como as celobiohidrolases, estas celulases também são inibidas por seu produto (CASTRO, 2010; MENDES, 2010).

Este complexo celulolítico atua em sinergia, ou seja, apresenta um melhor rendimento a partir da mistura de enzimas. Três formas de sinergia são conhecidas, sendo estas a sinergia EnG-ExG (endoglucanase/exoglucanase), sinergia ExG-ExG (exoglucanases) e sinergia ExG-BG e EnG-BG (exoglucanase/ β -glucosidase e endoglucanase/ β -glucosidase), o que torna o mecanismo altamente complexo e instável (CARVALHO, 2010; CASTRO, 2010).

A atividade das enzimas celobiase e endo/exoglucanases é inibida à medida que as concentrações de glicose e celobiose aumentam no meio reacional, respectivamente, ou seja, estas enzimas são inibidas por seus respectivos produtos (PIETROBON, 2008; SANTOS, 2009).

Os microorganismos produtores de celulases mais estudados são os fungos *Trichoderma reesei* e *Aspergillus niger*. O *T. reesei* é conhecido por produzir grandes quantidades de endoglucanases e exoglucanases e quantidades pequenas de β -glicosidase. Já o *A. niger* se mostrou um eficiente produtor de β -glicosidase (MAEDA et al., 2011).

Tendo em vista que a preparação enzimática utilizada para a hidrólise deve possuir quantidades adequadas de cada tipo de celulase, e que o uso de apenas um fungo produtor pode gerar uma atividade enzimática inadequada, se faz necessário à suplementação com enzimas provenientes de diferentes fungos. Isso porque uma quantidade excessiva de determinada celulase tende a gerar um acúmulo de inibidores de outra celulase, reduzindo a eficiência da hidrólise. Por este motivo os dois fungos mais utilizados são o *T. reesei*, que fornece quantidades adequadas de endo e exoglucanases, juntamente com o *A. niger*, que fornece um suplemento de β -glicosidase. O incremento desta carga enzimática pode ser realizado até determinada

concentração limite, a partir da qual a adição de enzima seria inútil, visto que todos os sítios do substrato já estariam saturados. Com isso haveria um aumento considerável no custo das enzimas que não resultariam em um aumento no rendimento da hidrólise (MAEDA et al., 2011).

Além da concentração de β -glicosidase, vem sendo estudado o incremento da enzima xilanase ao meio reacional, suplementada pelo fungo *Thermomyces lanuginosus*, a fim de promover uma melhor eficiência da hidrólise. Estes estudos se baseiam no fato de que os xilooligômeros têm se mostrado fortes inibidores da hidrólise enzimática, mesmo a baixas concentrações. A xilanase teria a função de converter esses compostos em xilose, que são inibidores muito mais fracos da hidrólise (MAEDA et al., 2011).

Outra forma de maximizar a ação das enzimas consiste na utilização de aditivos, como algumas proteínas e surfactantes. O aditivo age ligando-se irreversivelmente à lignina, o que promove uma blindagem desta e impede que a enzima celulase realize uma adsorção não produtiva à lignina. Desta forma, o aditivo compete, juntamente com a enzima, pelo sítio ligante da lignina, o que promove um aumento da disponibilidade de enzimas livres no meio reacional e uma maior adsorção destas à celulose (CASTRO, 2010; MAEDA et al., 2011).

Algumas características estruturais da celulose devem ser levadas em consideração a fim de evitar interferências na ação do complexo enzimático, tais como a cristalinidade, o grau de polimerização e a acessibilidade. A quantificação da cristalinidade fornece uma estimativa da reatividade do substrato, visto que a hidrólise enzimática é de 3 a 30 vezes mais rápida em celulose amorfa do que em celulose cristalina. Portanto, quanto menor for a cristalinidade da celulose, mais rápida será a hidrólise enzimática (CARVALHO, 2011; MAEDA et al., 2011).

O grau de polimerização da celulose determina a quantidade relativa de pontes β -glicosídicas entre as moléculas, e, conseqüentemente, o grau de solubilização da celulose. Desta forma, quanto maior for o grau de polimerização do substrato, menor será sua solubilidade. Este fator estrutural da celulose pode variar de acordo com a origem e a preparação do substrato, e também com a proporção de exo-endoglucanase, visto que uma maior concentração de exoglucanases confere uma despolimerização realizada a partir das porções finais da celulose (modo mais lento) e, uma maior

concentração de endoglucanase confere uma despolimerização a partir das porções internas da celulose (modo mais rápido) (PIETROBON, 2008).

A acessibilidade das celulases às microfibrilas da celulose é de fundamental importância, visto que a enzima necessita ligar-se à superfície da celulose para ter acesso às pontes β -glicosídicas e iniciar a hidrólise. Com isso o pré-tratamento do substrato promove um aumento da acessibilidade e da adsorção das enzimas à celulose, resultando em um aumento significativo da taxa de glicose proveniente da hidrólise enzimática (MAEDA et al., 2011; PIETROBON, 2008).

É importante observar, também, os diversos fatores processuais, a fim de se obter rendimentos máximos da hidrólise, como o tipo do pré-tratamento realizado no substrato; a presença de hemicelulose e lignina no meio reacional, prejudicando o acesso à celulose e sua despolimerização (MAEDA et al., 2011); a termoestabilidade das enzimas e o pH do meio; a concentração do substrato; a velocidade de agitação, dentre outros fatores (CARVALHO, 2011; PIETROBON, 2008).

A termoestabilidade das enzimas requer um controle rigoroso da temperatura do processo. O aumento da temperatura, até certo ponto, promove um aumento da atividade enzimática e, conseqüentemente, da eficiência da hidrólise. Porém, ao se ultrapassar a temperatura limite de ação das enzimas, ocorrerá uma redução gradativa da atividade enzimática até que se alcance a desnaturação dessas. O mesmo controle rigoroso deve ser realizado com o pH, visto que um meio muito ácido provoca a desnaturação das enzimas (CARVALHO, 2011).

A velocidade de agitação do sistema influencia em três etapas diferentes do processo: a velocidade de difusão da enzima no filme líquido ao redor da celulose, a velocidade de adsorção da enzima à superfície da celulose e a velocidade intrínseca da reação de catálise da celulase. Deve-se observar que, quanto maior for a velocidade do fluido, menor será a espessura do filme estagnado e maior será a velocidade de difusão da enzima. No entanto, uma agitação exagerada do sistema poderá levar à desativação das enzimas devido à força de cisalhamento gerada pelo agitador, provocando uma redução no rendimento da hidrólise. Desta forma, um estudo cinético da hidrólise deve ser realizado para determinação da velocidade de agitação ideal para aquele sistema, a fim de evitar que a velocidade de uma etapa seja limitante das etapas subsequentes (CARVALHO, 2011).

Diante da fragilidade do processo envolvendo enzimas, pode-se notar que mesmo atuando em condições favoráveis, a hidrólise enzimática pode ser limitada por diversos fatores. A Figura 8 representa esquematicamente alguns destes fatores, que devem ser observados a fim de se conseguir um maior rendimento possível da hidrólise enzimática (WOLF, 2011).

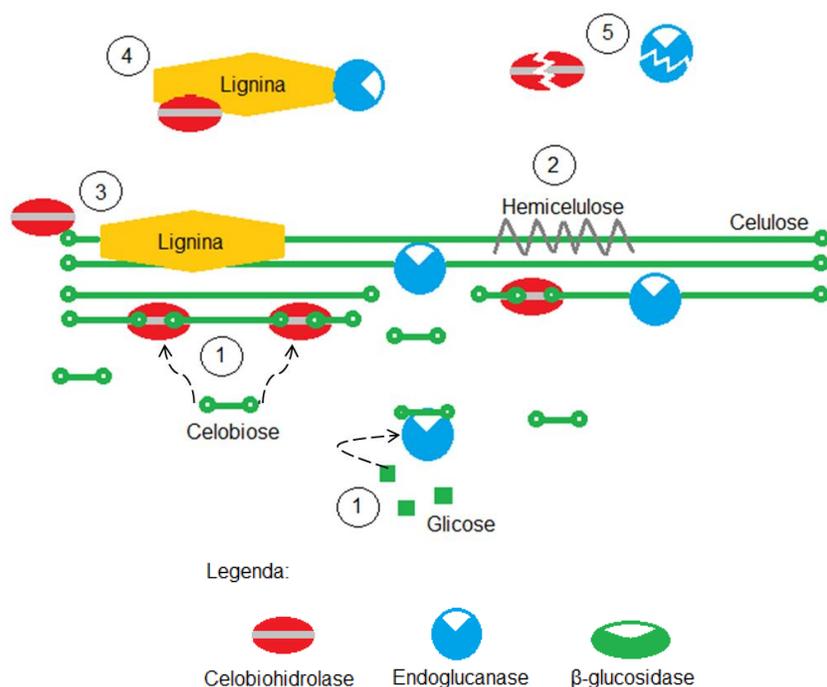


Figura 8 - Representação esquemática de alguns fatores limitantes da hidrólise enzimática da celulose. (1) Inibição das enzimas exoglucanases e β-glucosidases por seus produtos (celobiose e glicose, respectivamente); (2) Impedimento estérico das celulases à celulose pela presença de hemicelulose; (3) Impedimento estérico das celulases à celulose pela presença de lignina; (4) Adsorção não produtiva da enzima à lignina; (5) desativação das enzimas por desnaturação térmica e/ou por cisalhamento por agitação excessiva

Fonte: Adaptado de Jorgensen, Kristensen e Felby (2007 apud WOLF, 2011).

5 CONCLUSÃO

A escolha da rota de hidrólise é de fundamental importância no processo de produção de etanol de segunda geração, visto que é nesta etapa que ocorre efetivamente a produção de açúcares fermentescíveis, os quais serão convertidos a etanol.

Alguns fatores processuais devem ser levados em consideração, como a matéria-prima empregada, o catalisador selecionado e as condições ótimas de operação, porém,

aspectos econômicos também devem ser avaliados a fim de tornar a produção de etanol interessante e competitiva no mercado de combustíveis.

Por este motivo, faz-se necessário agregar tecnologias à cadeia produtiva do etanol de segunda geração, capazes de conferir sustentabilidade ao processo, geração de produtos com alto valor agregado além de aproveitamento total da biomassa, já disponível no mercado.

REFERÊNCIAS

- ABASAEED, A. E. **Kinetic and process studies on free and solid acid catalyzed hydrolysis of biomass substrates**. 1987. 191 f. Tese (Doutorado) – Universidade de Auburn, Alabama, 1987.
- BANERJEE, R.; PANDEY, Ashok. Bio-industrial applications of sugarcane bagasse: a technological perspective. **International Sugar Journal, Glamorgan**, v. 104, n. 1238, p. 64-67, 2002.
- BASTOS, V. D. Etanol, álcoolquímica e biorrefinarias. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 25, p. 5-38, mar. 2007.
- BRETHAUER, S.; WYMAN, C. Review: Continuous hydrolysis and fermentation for cellulosic ethanol production. **Cioresource Technology**, Califórnia, p. 4862-4874, nov. 2009.
- CGEE – CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Estudo sobre as possibilidades e impactos da produção de grandes quantidades de etanol visando à substituição parcial de gasolina no mundo – Fase 1**. Campinas: Núcleo Interdisciplinar de Planejamento Energético: Centro de Gestão de Estudos Estratégicos, 2005.
- CANILHA, L. et al. Sacarificação da biomassa lignocelulósica através de pré-hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática; uma estratégia de “desconstrução” da fibra vegetal. **Revista Analytica**, n. 44, p. 48-54, dez.2009/jan.2010
- CARVALHO, M. Lucas de. **Estudo cinético da Hidrólise Enzimática de celulose de bagaço de cana-de-açúcar**. 2011. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- CASTRO, A. M. de; PEREIRA JUNIOR, N. Produção, propriedades e aplicação de celulasas na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 1, p.181-188, 2010.
- CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da Saffra brasileira: cana-de-açúcar, terceiro levantamento, janeiro/2011**. – Brasília: Conab 2011.

_____. **Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar**, segundo levantamento, agosto/2013. Brasília: Conab 2013.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**, Berlin: Walter De Gruyter. 1989.

GURGEL, L. V. A. **Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

HAMELINCK, C. N.; VAN HOOIJDONK, G.; FAAIJ, A. P. C. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, p. 384-410, 2005.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 100, p.10-18, 2008.

KLEMM, D. et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.

MACHADO, D. S. **Seleção de fungos capazes de hidrolisar bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado**. 2009. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

MAEDA, R. N. et al. Enzymatic hydrolysis of pretreated sugar cane bagasse using *Penicillium funiculosum* and *Trichoderma harzianum* cellulases. **Process Biochemistry**, v. 46, n. 5, p.1196-1201, maio 2011.

MENDES, F. M. **Digestibilidade enzimática do bagaço de cana-de-açúcar tratado quimio-mecanicamente**. 2010. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Chemical analysis of Pinusocarpa wood PARTE I – quantification of macromolecular components and volatile extractives. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, p. 461-470, 2005.

NEUREITER, M. et al. Dilute-acid hydrolysis of sugarcane bagasse at varying conditions. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 98, p. 49-58, 2002.

OLIVEIRA, M.; VASCONCELOS, Y. Revolução no canavial: novas usinas, variedades mais produtivas e pesquisas genéticas são as soluções para aumentar a oferta de álcool. **Revista Pesquisa FAPESP**, São Paulo, n. 122, 2006.

PELLEGRINI, M. C. **Inserção de centrais cogeneradoras a bagaço de cana no parque energético do Estado de São Paulo: exemplo de aplicação de metodologia para análise dos aspectos locacionais e de integração energética**. 167 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

PIETROBON, V. C. **Hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com ácido e álcali utilizando enzimas microbianas comerciais**. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

RABELO, S. C. **Avaliação e otimização de pré-tratamento e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração.** 447 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2010.

RUBIN, E. M. Genomics of cellulosic biofuels. **Nature**, v. 454, n. 7206, p. 841-845, 2008.

SAEMAN, J. F. Key factors in the hydrolysis of cellulose. In: KLASS, D. L. (Ed.). **Biomass as a nonfossil fuel source.** Washington: ACS, 1981. v. 144, p. 185-197.

SANTOS, J. R. A.; GOUVEIA, E. R. Produção de bioetanol de bagaço de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 11, n. 1, p. 27-33, 2009.

VINK, H. Degradation of cellulose and cellulose derivatives by acid hydrolysis. **Makromolekulare Chemie**, v. 94, n. 1, p. 1-14, 1966.

WOLF, L. D. **Pré-tratamento organossolve do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol e obtenção de xilooligômeros.** 2011. 148 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

XIANG, Q. **Conversion of lignocellulosic substrate into chemicals: kinetic study of dilute acid hydrolysis and lignin utilization.** 2002. 163f. Tese (Doutorado) – Universidade de Auburn, Alabama, 2002.