



**ESTUDO COMPARATIVO DE
TECNOLOGIAS DE PRÉ-TRATAMENTO
PARA PRODUÇÃO DE ETANOL: ACIDOS E
LIQUIDOS IONICOS**

Eduardo Cavalcanti Pequeno

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Bernardo Dias Ribeiro, D.Sc

Prof. Fábio de Almeida Oroski, D.Sc

Março de 2022

ESTUDO COMPARATIVO DE TECNOLOGIAS DE PRÉ- TRATAMENTO PARA PRODUÇÃO DE ETANOL: ACIDOS E LIQUIDOS IONICOS

Eduardo Cavalcanti Pequeno

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em engenharia química.

Aprovado por:

Flávia Chaves Alves, D.Sc

Daniella Fartes, D.Sc

Orientado por:

Bernardo Dias Ribeiro, D.Sc

Fábio de Almeida Oroski, D.Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Abril de 2022

Pequeno. Eduardo Cavalcanti.

Estudo comparativo de tecnologias de pré-tratamento para produção de etanol: ácidos e líquidos iônicos / Eduardo Cavalcanti Pequeno. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2022.

ix, 82 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2022.

Orientadores: Bernardo Dias Ribeiro e Fabio de Almeida Oroski.

1. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 2. Bernardo Dias Ribeiro e Fabio de Almeida Oroski. I. Título.

AGRADECIMENTOS

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de bacharel em engenharia química.

ESTUDO COMPARATIVO DE TECNOLOGIAS DE PRÉ-TRATAMENTO PARA PRODUÇÃO DE ETANOL: ACIDOS E LIQUIDOS IONICOS

Eduardo Cavalcanti Pequeno

Março, 2022

Orientadores: Prof. Bernardo Dias Ribeiro, D.Sc.
Prof. Fabio de Almeida Oroski, D.Sc.

Em um contexto de crescimento da conscientização ambiental no mundo, se identifica uma mudança de “*mindset*” da população, assim a cultura do “uso e descarte” vem sendo substituída por “reciclo e reutilização”. Nesse sentido, é possível observar essa tendência se estendendo aos mais diversos setores da sociedade, incluindo o industrial. A indústria vem sofrendo grande impacto, no que diz respeito a readaptação dos processos tradicionais a novas tecnologias visando a diminuição da produção de resíduos e gestão inteligente de recursos. Na produção de combustível essa tendência começa na escolha da matéria-prima, na qual tem se observado um forte movimento de substituição de matrizes fósseis, por alternativas. Nesse contexto, a biomassa surge como a principal matriz, pois nela se enxerga não só uma fonte de carbono renovável, mas também um biorrecurso abundante e com aplicabilidade em larga escala para biorrefino. Os biocombustíveis, todavia, ainda são um território em exploração no ecossistema industrial do país, precisando ainda vencer algumas barreiras para conseguir substituir de forma total os processos tradicionalmente poluidores. Nessa linha, é possível destacar o etanol como um dos principais produtos na dinâmica do mercado de biocombustíveis global, em que o Brasil se encontra no patamar de segundo maior produtor (ficando apenas atrás dos EUA). Os processos para produção de etanol existentes hoje no Brasil são via fermentação direta, também conhecido como 1ª geração e via fermentação de matérias primas pré-tratadas, conhecidos como de 2ª geração. O segundo, entretanto, vem despertando grande interesse comercial, pelo fato de possibilitar um maior aproveitamento de matéria-prima, além do uso de ampla variedade de insumos, a exemplo do bagaço e palha de cana. Dado a sua importância, o trabalho em questão visa apresentar novas soluções que vem surgindo e sendo estudadas, para se obter menores impactos ambientais na etapa de pré-tratamento, selecionando uma dentre estas para executar uma análise comparativa frente as metodologias de pré-tratamentos que são utilizadas nas poucas usinas de etanol de 2º geração em atividade hoje,. Tendo em vista que as despesas de capital do projeto, despesas de operação da planta, eficiência da tecnologia empregada, aliada ainda à questão ambiental, são os fatores chave para a tomada de decisão de investimento no que seria chamado de “biorrefinaria”, o trabalho em questão traz dados relevantes de artigos e outras literaturas explorando esses 3 importantes aspectos. Assim, foi construída uma base de comparação a qual indicou que a tecnologia de líquidos iônicos - escolhida como a tecnologia emergente de pré-tratamento - precisa evoluir principalmente sobre ótica de despesas de operação, para que se consiga levar o conceito de biorrefinarias da bancada de laboratório a escala industrial.

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 OBJETIVO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 PANORAMA DO SETOR DE ENERGIA NACIONAL	14
2.1.1 A matriz energética do Brasil	14
2.1.2 Biocombustíveis no Brasil	15
<i>2.1.2.1 Biodiesel</i>	16
<i>2.1.2.2 Etanol</i>	17
2.2 ETANOL DE PRIMEIRA GERAÇÃO	18
2.3 ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO	21
2.4 A DESCRIÇÃO DO PROCESSO E2G	23
2.4.1 Matéria-prima	23
2.4.2 Compostos Lignocelulósicos	25
<i>2.4.2.1 Celulose</i>	25
<i>2.4.2.2 Hemicelulose</i>	26
<i>2.4.2.3 Lignina</i>	27
2.4.3 As Etapas	27
<i>2.4.3.1 Pré Tratamento</i>	28
<i>2.4.3.2 Hidrólise</i>	30
<i>2.4.3.3 Fermentação</i>	31
2.5 PANORAMA GLOBAL DO MERCADO DE ETANOL	32
2.5.1 Contexto Atual	32
2.5.2 Projeções de mercado	33
2.6 PANORAMA NACIONAL DO MERCADO DE ETANOL	34
2.6.1 Cadeia Produtiva	34
2.6.2 O Mercado	39
3 OS DESAFIOS TÉCNICO-ECONÔMICOS DA PRODUÇÃO E ETANOL 2G	43

3.1 MATÉRIA-PRIMA	43
3.2 PRÉ TRATAMENTO	44
3.2.1 Perfil da Biomassa Lignocelulósica.....	44
3.2.2 Consumo de Energia	45
3.2.3 Condições de Reação	46
3.2.4 Formação de Subprodutos/intermediários Tóxicos	46
3.2.5 Formação de Inibidores	47
3.3 HIDRÓLISE	48
3.4 FERMENTAÇÃO	49
4 AS NOVAS TECNOLOGIAS VERDES DE PRÉ-TRATAMENTO	51
4.1 MICRO-ONDAS (MHP).....	51
4.2 TRATAMENTO COM SOLVENTES EUTÉTICOS (DES).....	54
4.3 LÍQUIDOS IÔNICOS (LIS)QUASE	57
5 METODOLOGIA: ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE LIS E PRÉ TRATAMENTO	
ÁCIDO.....	61
5.1 SOB A ÓTICA AMBIENTAL.....	61
5.1.1 Líquidos Iônicos.....	62
5.1.2 Ácido	65
5.2 PONTO DE VISTA TÉCNICO-ECONÔMICO.....	68
5.2.1 Pré-Tratamentos Verdes.....	71
5.3 PERSPECTIVA TECNOLÓGICA	72
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	74
6.1 AMBIENTAL.....	74
6.2 TÉCNICO-ECONÔMICO	75
6.3 TECNOLÓGICO.....	76
7 CONCLUSÃO.....	78
REFERÊNCIAS	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – O histórico da Matriz Energética Brasileira.....	14
Figura 2 – Distribuição da produção de Bioetanol e Biodiesel	16
Figura 3 – Principais áreas de processos de uma unidade de processamento de cana de açúcar.	20
Figura 4 – Estruturas Químicas da Celulose, Hemicelulose e Lignina.	25
Figura 5 – Representação das ligações de hidrogênio na estrutura da celulose.	26
Figura 6 – Monossacarídeos constituintes das hemiceluloses.	26
Figura 7 – Estrutura simplificada da lignina	27
Figura 8 – Etapas do Processo E2G.	28
Figura 9 – Projeção de Renováveis até 2040 por fonte.	34
Figura 10 – Cadeia Produtiva do Etanol.....	36
Figura 11 – Produção e Venda de Etanol Total de 2008 a 2018.	40
Figura 12 – A importação e exportação de etanol nos EUA.	41
Figura 13 – Relação entre moinho de tamanho final da partícula e consumo de energia.	46
Figura 14 – Efeito dos ILs combinados com MHP no rendimento glicosídico, aplicado em diferentes biomassas.	53
Figura 15 – Classificação DES.....	55
Figura 16 – Cátions comumente usados em líquidos Iônicos.	57
Figura 17 – Ânions comumente usados em líquidos Iônicos.	58
Figura 18 – Visão Geral do Pré-Tratamento: Variáveis, Impactos e Produtos.	62
Figura 19 – Matriz de Reagentes e Produtos.....	64
Figura 20 – Diagrama Eco Footprint para o Processo de LI.	65
Figura 21 – Fluxograma de Pré-Tratamento Ácido.....	67
Figura 22 – Fluxograma Simplificado dos Processos OP e WW.....	69
Figura 23 – Matriz de Vantagens e Desvantagens dos Pré-Tratamentos Selecionados para a Análise.....	74

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Unidades produtoras de Etanol 2G no mundo.....	22
Tabela 2 – Composição do Bagaço de Cana.	24
Tabela 3 – Mudança do perfil das usinas de 1990 a 2007.....	38
Tabela 4 – Distribuição da produção de cana no território nacional.	38
Tabela 5 – Resultados dos Experimentos de MHP combinado com Ácido Diluído.....	52
Tabela 6 – Resultados do Pré-Tratamento com LI aplicado a Bagaço de Cana.....	59
Tabela 7 – Indicadores Eco-FootPrint.	64
Tabela 8 – Fatores Ambientais do Pré-Tratamento Ácido.	67
Tabela 9 – Custos Operacionais Anuais.....	70
Tabela 10 – Custos de Capital Anual.	71

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1 – Evolução de biocombustíveis no Brasil segundo a ANP.	18
Quadro 2 – Tipos de Pré-Tratamentos.....	29
Quadro 3 – Vantagens e Desvantagens dos pré-tratamentos atuais. Error! Bookmark not defined.	
Quadro 4 – Impactos em Capex e Opex em diferentes Pré-Tratamentos Verdes.	71

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da busca por fontes de energia mais limpa, os biocombustíveis surgem como uma alternativa promissora, aos combustíveis provenientes de matrizes fósseis (KIM; CHOI, 2010). Nesse contexto, o Brasil vem assumindo destaque, frente ao resto do mundo, possuindo hoje 46,1% da sua matriz composta por renováveis (EPE, 2020). Um fator que muito contribuiu para esse cenário foi o pioneirismo do país na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de produção de etanol. Começando com o etanol de 1ª geração e evoluindo para processos utilizando matérias-primas lignocelulósicas, as tecnologias continuam convergindo para soluções cada vez mais eficientes e limpas. Sob esse aspecto, é possível notar o etanol se tornando um insumo estratégico e de grande interesse nacional.

Do ponto de vista ambiental, o etanol brasileiro representa uma solução interessante, já que é majoritariamente produzido da cana de açúcar, matéria-prima agrícola, de origem 100% vegetal (ANP, 2020b). Vale destacar ainda, que por se tratar de um combustível proveniente de biomassa, ele é um energético limpo, sendo considerado uma alternativa adequada para substituição de derivados de petróleo (LEITE; CORTEZ, 2007).

Nos últimos anos, sua produção se concentra em basicamente 3 vias: o etanol via processo termoquímico, o de 1ª geração (E1G) e o etanol de 2ª geração (E2G). O primeiro será objeto de estudo do trabalho em questão, o segundo é feito via fermentação direta, ou seja, sem a necessidade de qualquer preparação da matéria-prima anterior a etapa de fermentação. O terceiro, por sua vez, tem origem na fermentação de culturas não alimentares, resíduos florestais e agrícolas, adequadamente pré-tratadas. Dessa forma, diferente do processo de 1ª geração, um tratamento anterior à etapa de fermentação é de suma importância, sendo um fator chave no processo de 2ª geração como um todo (MOHAPATRA; RAY, RAMACHANDRAN, 2019).

O primeiro a ser produzido no Brasil foi o E1G, mais especificamente na década de 1920, quando as primeiras experiências de desenvolvimento de álcool combustível foram realizadas (LEITE; CORTEZ, 2007). Um fator crítico que chamou a atenção se refere à eficiência energética do processo. Em um primeiro momento apenas parte do bagaço era usado para cogeração, desperdiçando mais de 2/3 do potencial energético contido na MP lignocelulósica provinda de cana (bagaço mais palha). Em um segundo momento, com o aumento da queima do resíduo de cana em caldeiras, o problema começa a migrar para esfera ambiental, ocasionado pelo aumentando excessivo da emissão de carbono (BASTOS, 2007).

Dessa maneira, o E2G surgiu como uma alternativa interessante – uma vez que reaproveita, como insumo, o resíduo não utilizado no processo de primeira geração, que era

antes destinado à queima – para um processo mais limpo e que possibilita para uma mesma quantidade de matéria-prima a produção de volumes de etanol consideravelmente maiores. Além disso, é importante destacar que sua produção teve como principal motivação a necessidade latente por um aumento da oferta de biocombustíveis no mercado. O processo atual de segunda geração, entretanto, possui o desafio de pré-tratar esse bagaço ou palha de maneira mais eficiente, ou seja, minimizando custos e gerando menos resíduos. (HALDAR; PURKAIT, 2021).

As tecnologias existentes para o pré-tratamento de materiais lignocelulósicos, como o bagaço e a palha de cana, são baseadas em processos químicos, físicos e físico-químicos, tais como: Moagem por esferas, pré-Tratamento ácido, pré-tratamento alcalino, pré-tratamento com organosolventes, pré-tratamento com líquido iônico, pré-tratamento com água quente e por explosão de vapor. No Quadro 1 é possível observar em qual tipo cada um desses pré-tratamentos são enquadrados, assim como suas vantagens e desvantagens (HALDAR, PURKAIT, 2021).

Dessa forma pode-se notar que em grande parte os diferentes tipos de pré-tratamentos apresentam problemas dos mais diversos. Os tratamentos mecânicos possuem, em geral, desvantagens associadas ao consumo de energia. Por sua vez, os tratamentos químicos, que fazem uso de diferentes produtos químicos (mais usualmente ácidos e bases), acabam por resultar na formação de inibidores e intermediários tóxicos. Com isso, a questão ambiental acaba se tornando o fator crítico desses processos, fazendo-se necessário o uso de alternativas que viabilizem o descarte adequado e reaproveitamento de tais reagentes (DONG et al. 2020).

Em alternativa a essas tecnologias, novas propostas de processos vêm sendo exploradas, por exemplo: micro-ondas (MHP), líquidos iônicos (IL) e solventes eutéticos (DES). Todavia, essas novas e promissoras oportunidades geralmente esbarram em questões envolvendo custo, infraestrutura, escalabilidade e a própria complexidade do processo em si (HALDAR, PURKAIT, 2021).

Sob essa ótica, o presente trabalho visa fazer uma análise comparativa dessas novas tecnologias frente a pré-tratamentos tradicionais, assim como seus respectivos desdobramentos no mercado e impactos em diferentes aspectos do processo de produção de E2G. Dessa forma, serão destacadas as vantagens e pontos críticos de cada uma delas, além de discutir possíveis soluções para que sejam implementadas de fato na indústria.

1.1 OBJETIVO

O estudo comparativo dos processos de produção de etanol tem como objetivo primeiramente realizar uma revisão das rotas hoje empregadas, destacando suas características e particularidades. Essa primeira parte terá um enfoque maior na etapa de pré-tratamento, apresentando os seus diferentes tipos e diferenciando-os em dois principais grupos: os processos tradicionais e as novas tecnologias verdes emergentes.

Além disso, este trabalho buscará passar um panorama geral do mercado de etanol no Brasil e no mundo, destacando principais fatores que afetam oferta, demanda, importações e exportações. A análise se estenderá, ainda aos diferentes elos da cadeia produtiva nacional, discutindo sobretudo: desafios, oportunidades, gargalos e aspectos regulatórios.

Por último, as ideias apresentadas no estudo serão concluídas com uma análise chave, que se baseará em uma comparação de um pré-tratamento tradicional com uma nova tecnologia verde. Dentre os principais objetivos dessa análise, estão:

- a) avaliar os impactos ambientais de uma tecnologia frente a outra;
- b) avaliar os impactos técnico-econômicos de uma tecnologia frente a outra;
- c) avaliar os principais desafios tecnológicos de uma tecnologia frente a outra.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PANORAMA DO SETOR DE ENERGIA NACIONAL

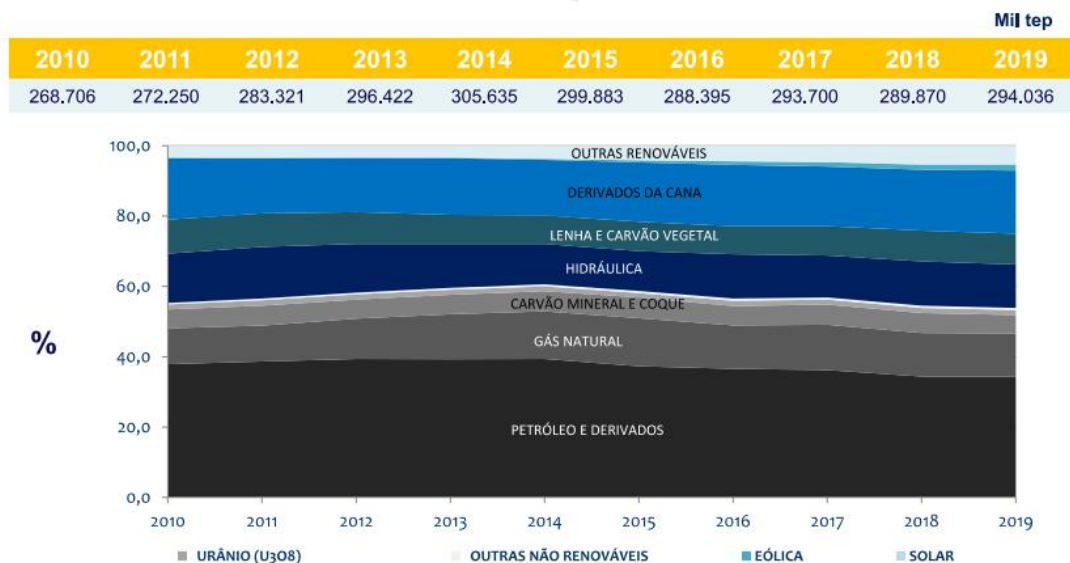
Nessa seção será apresentado uma visão geral sobre a matriz energética brasileira, trazendo dados que ajudam a entender como ela é distribuída. Serão levantados, ainda informações do balanço energético nacional no período referente aos últimos 10 anos, indicando a proporção que as energias renováveis vem participação em comparação as outras.

2.1.1 A matriz energética do Brasil

Já se sabe que o Brasil é um país rico em recursos naturais, o que lhe permitiu ao longo de sua história, explorar diversas alternativas no que diz respeito a matriz energética. Esta matriz é constituída por basicamente nove fontes principais dentre outras, renováveis ou não de menor relevância. São essas: derivados de cana; lenha e carvão vegetal; hidráulica; carvão mineral e coque; gás natural; petróleo e derivados; urânio (U308); eólica e solar (EPE, 2020).

Apesar da diversidade dessa matriz e do país ser referência no uso de fontes renováveis, ao longo dos últimos anos, ainda é possível observar uma forte dependência por matrizes fósseis. A participação da energia provinda de petróleo e seus derivados, apesar de vir apresentando leve queda, permanece fluando em patamares próximos a 40% de toda energia usada no país, como pode se observar no Figura 1 (EPE, 2020).

Figura 1 – O histórico da Matriz Energética Brasileira



Fonte: EPE (2020)

Sob esse aspecto, é possível notar que uma peça fundamental para uma mudança desse quadro de dependência do petróleo e seus derivados são os biocombustíveis. Apesar do país ser um dos principais atores mundiais nesse mercado (sobretudo no que diz respeito ao biodiesel e bioetanol), ainda existem algumas barreiras impedindo energias limpas aumentarem sua participação (MILANEZ; MANCUSO, 2018).

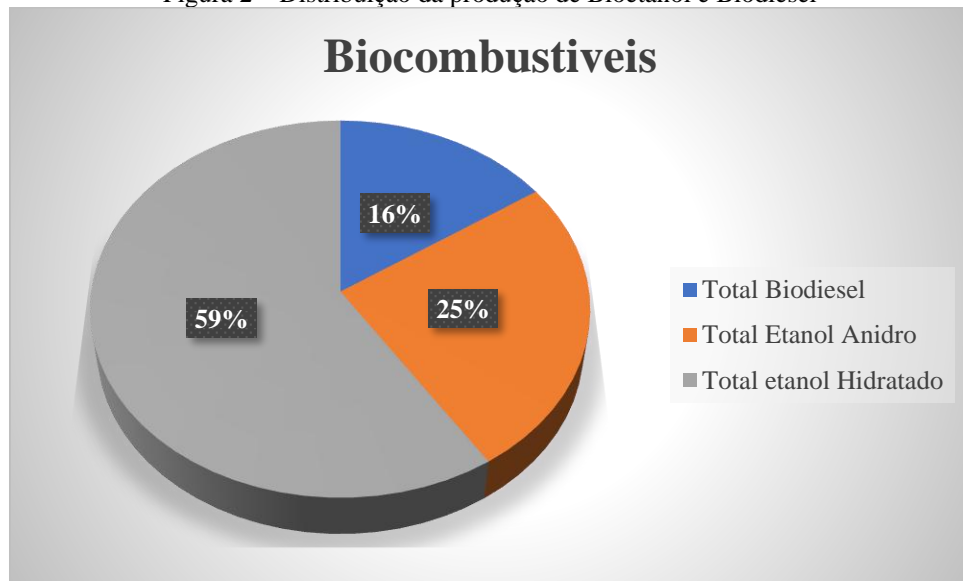
2.1.2 Biocombustíveis no Brasil

Em 1925, a Escola Politécnica do Rio de Janeiro ministrou a conferência “*O álcool como combustível industrial no Brasil*” na qual foram abordados temas associados à conscientização e benefícios envolvidos no uso do bioetanol. O evento foi de suma importância pelo seu pioneirismo, trazendo pela primeira vez, a discussão do álcool pensado como combustível dentro da logística interna brasileira (TÁVORA, 2011).

Muito tempo depois, na década de 1970 a Universidade Federal do Ceará (UFCE) começou a realizar pesquisas focadas em fontes alternativas de energia. Com isso, foi descoberto um biocombustível de propriedades semelhantes ao diesel derivado de petróleo. Dessa forma, nascia ali o que se conhece hoje como biodiesel (HOLANDA, 2004).

Atualmente, os biocombustíveis já representam cerca de 18% do consumo total de combustíveis no Brasil, dentre os quais, estão: Biometano, Biocombustíveis de Aviação, Biodiesel e Bioetanol. A produção nacional, todavia, se concentra basicamente em biodiesel, produzido a partir óleos vegetais ou gorduras animais, e no etanol originado da cana de açúcar, na sua forma hidratada e anidra (ANP, 2020a). Na Figura 2 é possível notar como se distribuiu a produção desses dois principais biocombustíveis no ano de 2020.

Figura 2 – Distribuição da produção de Bioetanol e Biodiesel



Fonte: Elaboração própria a partir de ANP (2022).

2.1.2.1 Biodiesel

O biodiesel surgiu com o intuito de substituir futuramente o diesel proveniente de frações de petróleo (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998). Hoje, o Brasil tem o modal rodoviário predominante em sua malha, sendo o diesel o principal combustível usado em automóveis de grande porte. Apesar da larga demanda, existem limitações tecnológicas aparecendo como grande obstáculo para a sua penetração no mercado de combustíveis. Alguns estudos, tais como o de Goering e Fry em 1984 e o de Kobmehl e Heinrich em 1998, demonstraram que devido a certas características físico-químicas dos óleos vegetais, o biodiesel ainda não é adequado ao uso de forma direta em motores de grande porte. Por isso, tem-se até os dias de hoje sua utilização ocorrendo obrigatoriamente misturada com o diesel de petróleo (ANP, 2020a).

No Brasil, o biodiesel é produzido por matérias-primas diversas, tais como óleos de girassol, amendoim, mamona, soja, milho, dendê palma, entre outros. Em razão de vantagens na logística de armazenagem, facilidade no plantio e principalmente pelo fato de ser uma cultura plenamente inserida no contexto brasileiro, a maior parte do biodiesel produzido no país, é feito a partir do óleo de soja (ANP, 2020a).

A rota química comumente utilizada na produção do biocombustível é uma reação de transesterificação que converte os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais em dois produtos: o éster e a glicerina. O éster produzido passa posteriormente por etapas de purificação para que seja adequado a especificações e normas de qualidade. Uma vez finalizados tais processos,

obtem-se o biodiesel que é destinado as bombas e, em seguida, ao consumidor final (ANP, 2020a).

A inserção dos biocombustíveis no mercado nacional se deu com uma série de medidas de incentivo por parte do governo, ao longo dos anos. No âmbito do biodiesel, é possível observar esse início em 2003 com a criação da Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel (CEIB) e do Grupo Gestor (GG), pelo governo federal. Já no final de 2004 o governo lança o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), com intuito de introduzir de fato a Biodiesel na matriz energética nacional (ANP, 2020a).

A ação mais importante, entretanto, veio em 2008. Neste ano surge uma mobilização de cunho legislativo, a partir da qual se fez obrigatório em todo diesel fóssil comercializado no país, a mistura de biodiesel numa proporção de 2%, dando origem ao chamado Diesel B2 (ANP, 2021). O efeito positivo causado pelo artigo 2º da Lei nº 11.097/2005, por sua vez acabou fazendo com que esse percentual de 2% fosse gradualmente aumentando ao longo dos anos seguintes, chegando a uma proporção de 5% (B5) em 2013 e hoje encontra-se no patamar de 10% (B10) (ANP, 2021; EPE, 2020).

Portanto, hoje o biodiesel é um dos principais biocombustíveis no país tendo um volume de produção menor apenas que o bioetanol. Segundo dados do balanço energético nacional do ano de 2020, a produção que em 2008 foi de 1.111 (10^3 m³) e em 2019 chegou a patamares de 5.762 (10^3 m³) (EPE, 2020).

2.1.2.2 Etanol

O álcool é um dos produtos mais antigos produzidos pelo homem, o qual inicialmente fazia uso de técnicas rudimentares de fermentação as quais foram se aprimorando nas décadas seguintes. Hoje, com toda tecnologia e P&D destinados a área, o processo industrial se encontra em patamares consideravelmente mais sofisticados, possuindo diversas rotas e podendo fazer uso ou não de processos fermentativos (BASTOS, 2007).

Em 1925 ocorreram as primeiras experiencias que usaram álcool como combustível. Desde então, o químico começou a ser visto como um possível substituto da gasolina, até então predominante no mercado de combustíveis automobilísticos. O bioetanol, entretanto, ainda deveria enfrentar alguns desafios para se inserir no mercado de fato. Por se tratar de um processo relativamente novo, não era suficientemente eficiente a ponto de atingir preços competitivos quando comparados ao seu concorrente natural (LEITE; CORTEZ, 2007).

Nesse contexto, analogamente as políticas destinadas ao biodiesel, o governo também implementou incentivos ao mercado de etanol. O início se deu em 1975, motivado principalmente pelo contexto de crise internacional do petróleo. Nesse ano, foi elaborado o Programa Nacional do Álcool ou vulgarmente chamado Pró Álcool. Basicamente, o programa consistia em conceder incentivos fiscais a produtores de cana e a indústrias automobilísticas que produzissem automóveis movidos a álcool, o que conseqüentemente fez o mercado de carros “flex” ganhar escala no contexto nacional (LEITE; CORTEZ, 2007).

Anos depois, assim como o biodiesel, o etanol também entrou na dinâmica de mistura obrigatória de combustíveis. Esta medida era igualmente respaldada pela legislação nacional. Dessa maneira, surgiu um novo combustível misto, chamado gasolina C, que diferente da Gasolina comum (tipo A), possui obrigatoriamente 25% da sua composição constituída de bioetanol (ANP, 2020b).

Nota-se assim, que governo foi fundamental para inserção do etanol combustível no mercado nacional. As medidas de incentivo permitiram o etanol hoje ser o principal biocombustível fabricado no Brasil, chegando a um volume de aproximadamente 150.000 m³/dia. No Quadro 2 a seguir é possível observar em ordem cronológica, um pouco da evolução histórica dos biocombustíveis no Brasil (ANP, 2020b).

Quadro 1 – Evolução de biocombustíveis no Brasil segundo a ANP.

Ano	Acontecimento
1974	Brasil cria o Programa Pro álcool
1977	Adição de 4,5% de etanol a gasolina
1979	Adição de 15% de etanol a gasolina
1980	Segunda crise do petróleo
1983	Carro movido a etanol representa 90% do total de vendas
1985	Adição de 22% de etanol a gasolina
1989	Preço do petróleo cai e gasolina se equipara ao etanol
2003	Lançamento do carro bicombustível
2005	Lançamento do Programa Nacional de Biodiesel
2007	Terceira crise do petróleo
2008	Obrigatoriedade do B2 e consumo de etanol se equipara a gasolina
2011	ANP passa a regular e fiscalizar a produção de etanol. Percentual de etanol na gasolina pode variar de 18% a 25%
2013	Vigência do B5

Fonte: Nascimento *et al.* (2013).

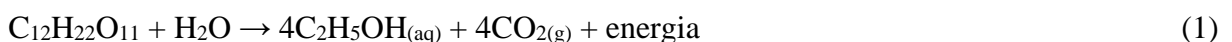
2.2 ETANOL DE PRIMEIRA GERAÇÃO

O etanol de 1ª geração foi o primeiro processo a produzir etanol em escala industrial via processos fermentativos. Até a década de 70 a produção de E1G nacional era pouco expressiva, sendo basicamente destinada a bebidas alcoólicas e algumas outras finalidades, em sua maioria de uso doméstico. Como já abordado anteriormente, o programa Pro Álcool em 1975 chega alterando drasticamente essa dinâmica, introduzindo o álcool no mercado dos combustíveis de motores ciclo Otto. Dessa forma, em uma janela de 10 anos já foi possível observar o E1G ultrapassando a gasolina e tomando o protagonismo do mercado combustíveis automotivos (ROSA; GARCIA, 2009; HOLLANDA; ERBER, 2007).

O etanol que hoje é peça fundamental na dinâmica de combustíveis nacional, pode ser originado de uma diversidade de matérias-primas. No Brasil, os processos são majoritariamente via cana de açúcar. Isso se dá pelo fato da cultura possuir um processo mais vantajoso do ponto de vista da energia e de custos. Somado a isso, deve-se considerar o fato do país ser líder de mercado nesta tecnologia, tendo uma produtividade agrícola acentuada quando comparada à de culturas amiláceas, por exemplo (ANP, 2020a).

Muitos estudos foram elaborados acerca da produção de E1G via cana de açúcar, tais como “*Cane Sugar Handbook*” 1993 de James Chen e Chung Cho Chou e “*Handbook of Cane Sugar Engineering*” de Hugot 1960. Além de ambas apresentarem um conteúdo bem completo e aprofundado envolvendo o tema, os métodos lá descritos são também amplamente aplicados ao setor sucroalcooleiro mundial. Por isso, utilizaremos como referência para a descrição do processo produtivo.

A rota química utilizada no processo produtivo do etanol de cana se baseia na reação de fermentação alcoólica da sacarose, catalisada pela levedura *Saccharomyces Cerevisiae*. A reação química global desta fermentação tem como reagentes a sacarose e água, gerando como produto o etanol, gás carbônico e energia (Equação 1). Este processo industrial tem em média rendimentos em torno de 90% na etapa fermentativa, podendo ser realizado em batelada ou de forma contínua.



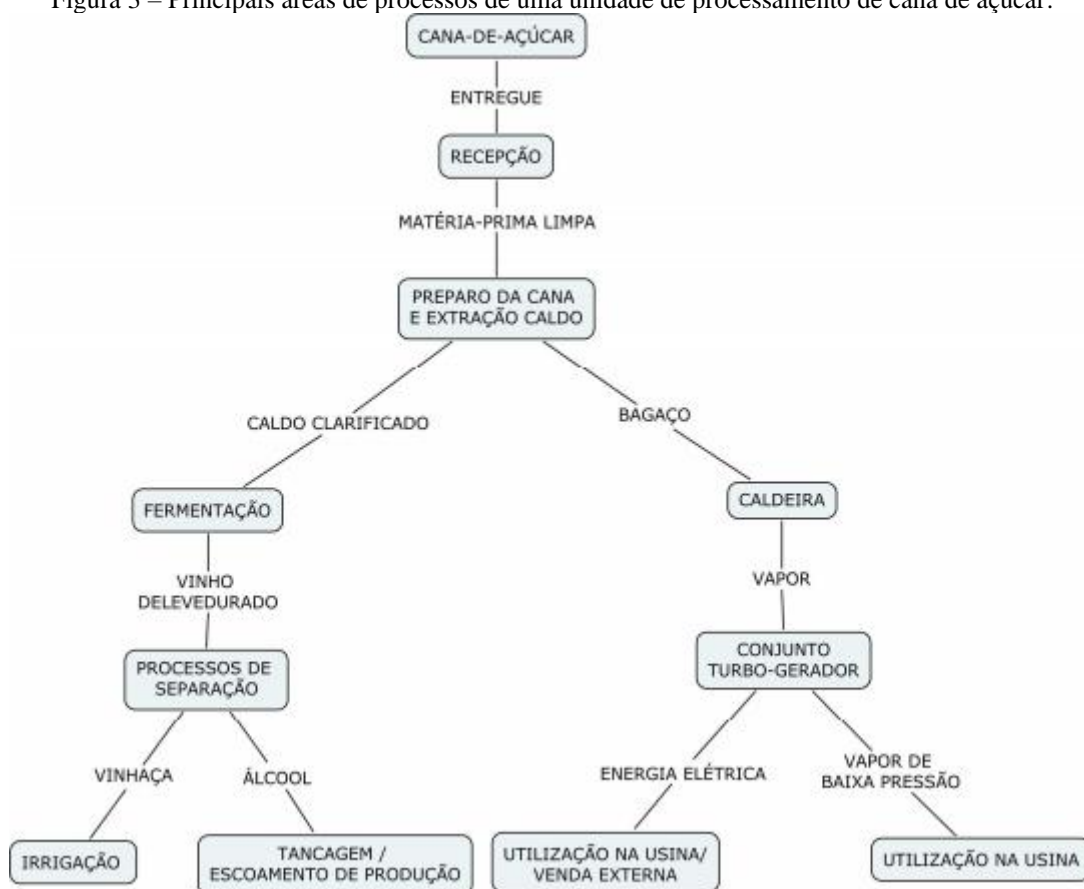
Em termos do processo em si, é possível descrevê-lo de forma sucinta tendo início com a entrada de matéria-prima sacarínea nas usinas. Esta passará por uma série de etapas, sendo convertida em alguns intermediários tais como caldo de cana e melaço, antes de chegar a sua forma final. As etapas podem ser descritas como: recepção, limpeza e preparo da matéria-prima; extração dos açúcares, tratamento e concentração do caldo; fermentação; destilação e

desidratação; produção de energia elétrica e térmica. Representação esquemática apresentada na Figura 3.

Apesar das vantagens trazidas com a evolução e incentivo à produção de processos E1G, ainda há oportunidades que possibilitam explorar diversos ganhos futuros. A tecnologia brasileira, sem dúvida, é competitiva, possuindo vantagens substanciais em custo e produtividade quando comparada ao resto do mundo (ÚNICA, 2011). Isso se dá principalmente devido à matéria-prima cana de açúcar, que quando comparada ao milho americano, apresenta custo de produção por volta de U\$ 0,13/L mais barato (Viegas, 2010).

Além disso, nota-se que é possível obter ganhos de custo ainda maiores do que os observados hoje na produção do etanol de cana. Para isso é necessário iniciativas público-privadas visando aumento de produtividade, atacando frentes tais como: sofisticação da engenharia agrônoma aplicada as lavouras; evoluir a tecnologias de fermentação e integração energética das plantas; fazer uso mais racional de utilidades visando gerar menos resíduos (PACHECO, 2011).

Figura 3 – Principais áreas de processos de uma unidade de processamento de cana de açúcar.



Fonte: Bernardo Neto (2009, p. 41).

2.3 ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO

Em razão de algumas questões ambientais e econômicas limitantes, do processo de 1ª geração, se iniciaram estudos acerca da possibilidade do uso de matérias-primas lignocelulósicas visando a produção de etanol. A liberação de resíduos na cogeração de energia elétrica e de efluentes nas destilarias de etanol, a renovação insuficiente de lavouras, a avançada idade de canaviais, a retração do investimento em cultivo e o endividamento de empresas são alguns dos fatores que impulsionaram a busca por novas tecnologias neste âmbito.

Contudo, o que impediu durante muito tempo tais iniciativas saírem da escala piloto foram algumas barreiras tecnológicas cruciais. Fatores tais como altos custos de produção e baixos rendimentos fizeram com que este só começasse a ser desenvolvido de forma sistêmica no Brasil a partir de 2010, por meio de parcerias público-privadas (MILANEZ *et al.* 2015; ANSANELLI *et al.* 2016).

A iniciativa de maior relevância nesse sentido foi o Plano Conjunto BNDES-Finep de Apoio à Inovação Tecnológica Industrial dos Setores Sucroenergético e Sucroquímico (PAISS). O objetivo dessa iniciativa foi o fomento a projetos na área de processamento de biomassa oriunda de cana de açúcar, tal como promover uma maior integração dos instrumentos de financiamento e concessão de crédito destinados a esse fim. Os recursos disponibilizados para os anos de 2011 a 2014 chegaram a R\$ 1 bilhão (BNDES, 2020).

O grande ganho que veio com o advento do processo de 2ª geração se encontra na possibilidade de produzir um produto de valor agregado, fazendo uso de resíduos vegetais gerados no processo de 1ª geração. Com o avanço das tecnologias de pré-tratamento, foi possível chegar a uma rota que obtém açúcares fermentáveis a partir da celulose e hemicelulose, contidas no material lignocelulósico (ANSANELLI *et al.* 2016).

Com isso, é possível vislumbrar atualmente maiores volumes de produção de etanol sem a necessidade do aumento de áreas de plantio, o que foi de extrema importância do ponto de vista ambiental. Nesse âmbito, teste iniciais já apontam um aumento potencial de 45% na produtividade por hectare. (MILANEZ *et al.* 2015; ANSANELLI *et al.* 2016). Além disso, o E2G também aparece como solução estratégica em países onde o etanol de 1ª geração interfere na dinâmica de produção e oferta de alimentos. Problema este que não faz parte da realidade brasileira, mas por possuir impacto na dinâmica do mercado global, será aprofundado mais à frente na revisão mercadológica (MILANEZ *et al.* 2015; ANSANELLI *et al.* 2016).

Ainda assim, apesar das vantagens apresentadas, integrando o processo de 2ª geração ao de 1ª, existem alguns desafios no que tange a cogeração de energia. O processo de 1ª geração

obtem para cada tonelada do colmo de cana, 140 kg de bagaço e 140 kg de palha. Dentre estes, algo em torno de 80% (em massa) são destinados a caldeiras, visando a produção de bioeletricidade. Essa fonte de energia vem se tornando cada vez mais importante do ponto de vista estratégico, ao passo que pode ser utilizada de maneira complementar a eletricidade provinda de hidrelétricas nas usinas de cana. Dados indicam que ao realizar a queima de 100% do bagaço e 50% da palha geradas como resíduo anual, é possível se atingir a capacidade energética de 27,5 TWh. Dessa forma, nota-se a geração de bioeletricidade concorrendo pela mesma matéria-prima do etanol de 2ª de geração (SILVA *et al.* 2016; CARPIO; DE SOUZA, 2017).

Em contrapartida, a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), dentro do seu escopo, definiu um limite máximo na cogeração de energia elétrica em centrais geradoras a base de bagaço de cana. Hoje as usinas podem possuir um potencial de no máximo 2.420 MW, fazendo com que o material lignocelulósico excedente esteja disponível a processos de 2ª geração (MARIAN FILHO, 2006).

Atualmente, o Brasil possui 2 usinas de produção de E2G em atividade. A primeira a ser operada foi a planta da GranBio, em 2014, localizada Alagoas com uma capacidade produtiva de cerca de 90 milhões de litros por ano. A segunda foi a planta da Raízen, integrada a uma usina de E1G, localizada em Piracicaba, com capacidade produtiva de 45 milhões de litros de E2G por ano, que teve início de suas operações no final de 2014 (GRANBIO, 2017; MILANEZ, *et al.* 2015).

Também foi possível notar o E2G se tornar alvo de interesse de diversos países além das fronteiras brasileiras. Diferente da tecnologia de 1ª geração, o etanol de 2ª geração não possui características de custo, clima e solo limitando sua área produtiva. Dessa forma, qualquer país com disponibilidade de resíduos florestais e agrícolas se torna uma área com potencial de produção de bioetanol. Nesse sentido, observa-se países da UE, EUA, China e Canadá também com participação consideráveis na produção mundial, como é possível observar na Tabela 1 (MILANEZ; MANCUSO, 2018).

Tabela 1 – Unidades produtoras de Etanol 2G no mundo.

Unidades/paises	Em operação (milhões de l)	Em construção (milhões de l)	Planejadas (milhões de l)
EUA	26 (346)	3 (144)	10 (890)
União Europeia	17 (131)		10 (792)
Brasil	3 (126)		
China	12 (340)		
Canadá	9 (303)		

Fonte: Milanez *et al.* (2015) e Ansanelli *et al.* (2016).

A tendência é que essa capacidade produtiva continue em expansão aos longos dos próximos anos devido principalmente a importância do processo de 2ª geração no que diz respeito a questões climáticas e ambientais de forma geral. Para isso, é necessário que se continue o investimento em novas tecnologias, pensando inclusive em plantas desenhadas para receber as tecnologias de 1ª e 2ª geração integradas.

Hoje, no Brasil, temos a planta da Raízen já operando a aproximadamente 6 anos com tal configuração. A exemplo deste processo, é possível observar diversos ganhos sobretudo em termos de logística, uma vez que evita a o transporte de grande quantidade de palha e bagaço entre unidades de tecnologias distintas.

Além disso, também há vantagens na etapa fermentativa, uma vez que o hidrolisado de celulose é fermentado junto com o caldo de cana. Segundo o pesquisador Antonio Bonomi (ECYCLE, 2017, p. 6),

“Enquanto a GranBio tem uma tendência de transformar em etanol a mistura do hidrolisado de celulose com o hidrolisado de hemicelulose – ou seja, a combinação dos açúcares C6 [da fração celulósica] da glicose e das pentoses –, a tecnologia da Raízen tem mais um processo de fermentação do C6 junto com a sacarose, enquanto as pentoses podem ser fermentadas isoladamente na produção de etanol”

2.4 A DESCRIÇÃO DO PROCESSO E2G

2.4.1 Matéria-prima

A cana-de-açúcar é uma gramínea pertencente ao gênero *Saccharum*, típica de clima tropical. Ela teve origem na Ásia e integra uma das maiores famílias de angiospermas existentes. (DANIELS & ROACH, 1987). No Brasil, seu cultivo se concentra basicamente na região centro-sul do país, onde as condições climáticas e geográficas são mais favoráveis ao desenvolvimento da cultura (CONAB, 2021).

A cana tem grande importância no cenário nacional devido principalmente ao fato de ser matéria-prima para produção de produtos de grande interesse econômico tais como etanol e açúcar. Já no panorama global, o Brasil assume destaque por ser o maior produtor de cana mundial, responsável por 20% da produção em todo mundo e 45% das exportações. (CONAB, 2021).

Na indústria alcooleira, tem-se a cana de açúcar como matéria-prima de origem tanto do etanol 1 geração (1G) quanto do de segunda geração(2G). O produto final destes dois processos não apresenta nenhuma diferença físico-química propriamente dita, entretanto são produzidas

de diferentes partes da cana. O etanol 1G é produzido a partir do caldo ou melaço da cana de açúcar, já o 2G é produzido por meio da palha e do bagaço (PACHECO, 2011).

Como o trabalho em questão visa explorar mais profundamente o processo de 2ª geração, este estudo se concentrará na matéria-prima cana-de-açúcar. Será dado um enfoque maior no bagaço como insumo principal do processo, trazendo estudos utilizando esse insumo como base, se estendendo a algumas adaptações usando a palha de milho. Sendo assim, é possível analisar a composição química média do bagaço de cana na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição do Bagaço de Cana.

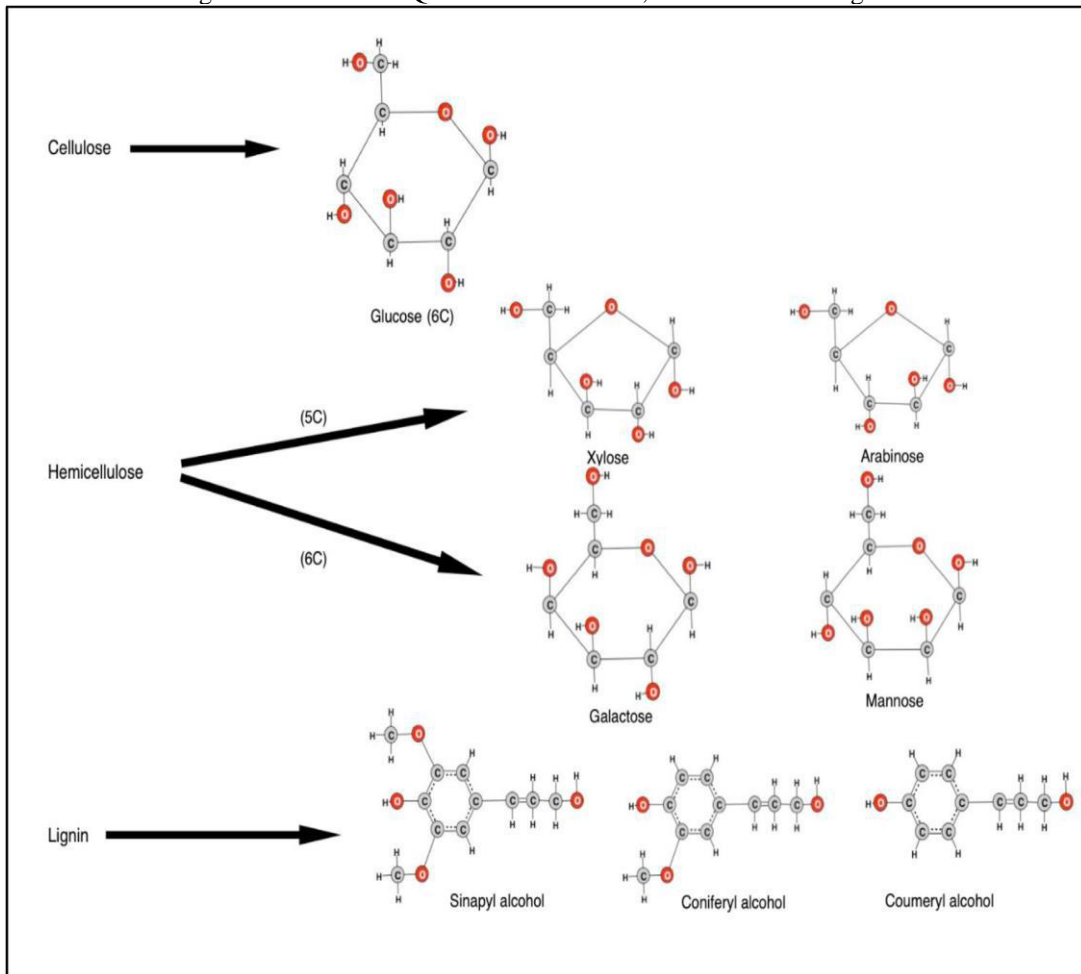
Composição química	(%)
Glicose	19,50
Xilose	10,50
Arabinose	1,50
Galactose	0,55
Lignina	9,91
Organosolúveis	2,70
Outros AR	1,85
Cinzas	1,6
Umidade	50,00
Hexoses Totais	20,04
Pentoses Totais	12,00

Fonte: Soares (2011) *apud* Santos (2012, p. 16).

O bagaço de cana é também comumente chamado/classificado de biomassa lignocelulósica, a qual é constituída basicamente por celulose, hemicelulose e lignina. As 2 primeiras são a fonte de açúcares, reagente de interesse do processo, porém encontradas na forma de pentoses e hexoses. Já a terceira, possui grande relevância dentro do processo, por ser o principal obstáculo da rota química. Na Figura 4 é possível visualizar a estrutura química dessas 3 moléculas. No caso da lignina a estrutura química atua com uma barreira, dificultando o acesso aos açúcares que participarão posteriormente da fermentação. (HALDAR, PURKAIT, 2021).

Dessa maneira, nota-se que a disposição estrutural desses três componentes, são determinantes na rota química utilizada para se chegar ao produto de interesse. Por isso, muitos estudos são realizados com o intuito de aprimorar os pré-tratamentos, visando quebrar essa complexa rede de lignina de forma mais eficiente e limpa, ou seja, gerando menos resíduos (DUARAH; HALDAR; PURKAIT, 2020).

Figura 4 – Estruturas Químicas da Celulose, Hemicelulose e Lignina.



Fonte: Haldar e Purkait (2021).

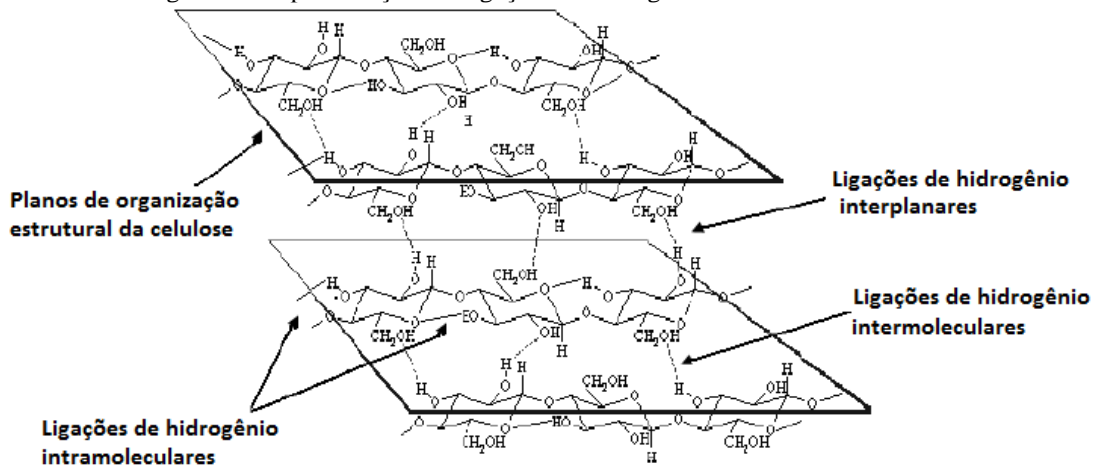
2.4.2 Compostos Lignocelulósicos

2.4.2.1 Celulose

A celulose é o biopolímero mais presente na estrutura química da cana de açúcar. Ela é disposta tanto em regiões cristalinas quanto amorfas dentro da planta. De forma mais exata, estima-se que mais de 50% dela seja constituída por regiões cristalinas, o que justifica o caráter cristalino da biomassa lignocelulósica (DESHAVATH *et al.* 2018; PURKAIT, 2020).

A estrutura da celulose é constituída por unidades repetitivas de monômeros de D-Glicose ligados via ligações β(1-4) glicosídicas (DESHAVATH *et al.* 2018; PURKAIT, 2020). Esse tipo de ligação favorece interações tanto intermoleculares como intramoleculares. Dessa forma, nota-se a existência de ligações de hidrogênio e van der waals, compondo uma estrutura altamente cristalina, estável e com uma alta força de tensão (ZHANG & LYND, 2004).

Figura 5 – Representação das ligações de hidrogênio na estrutura da celulose.



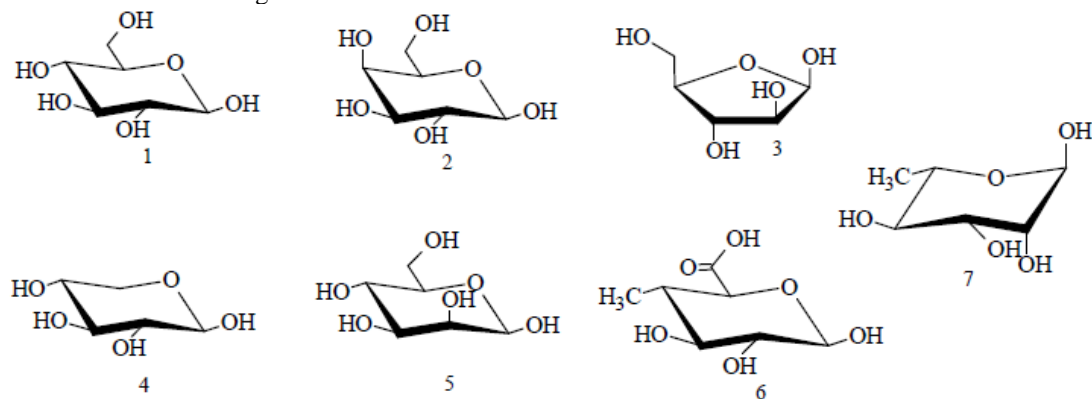
Fonte: Garret e Grisham (1999) *apud* Santos (2012, p. 23).

2.4.2.2 Hemicelulose

Hemicelulose é outra forma polimérica constituída por pentoses de 5 carbonos tais como xylose e arabinose, além de hexoses de 6 carbonos tais como galactose e manose. Diferente da celulose a hemicelulose é mais propensa a sofrer quebras em unidades monoméricas menores. Isso se deve principalmente ao fato de possuir um grau de cristalinidade menor em sua estrutura (HALDAR, PURKAIT, 2021).

A estrutura da hemicelulose é basicamente constituída pelas unidades monoméricas abordadas anteriormente, dispostas em ligações glicosídicas 1,3; 1,4 e 1,6. (SZENGYEL, 2000 *apud* SANTOS, 2012). Possui cadeias curtas e ramificadas, sendo solúvel em água e principalmente em soluções alcalinas (SHLESER, 1994 *apud* SANTOS, 2012).

Figura 6 – Monossacarídeos constituintes das hemiceluloses.



Fonte: Sjöström (1999) *apud* Santos (2012, p. 24).

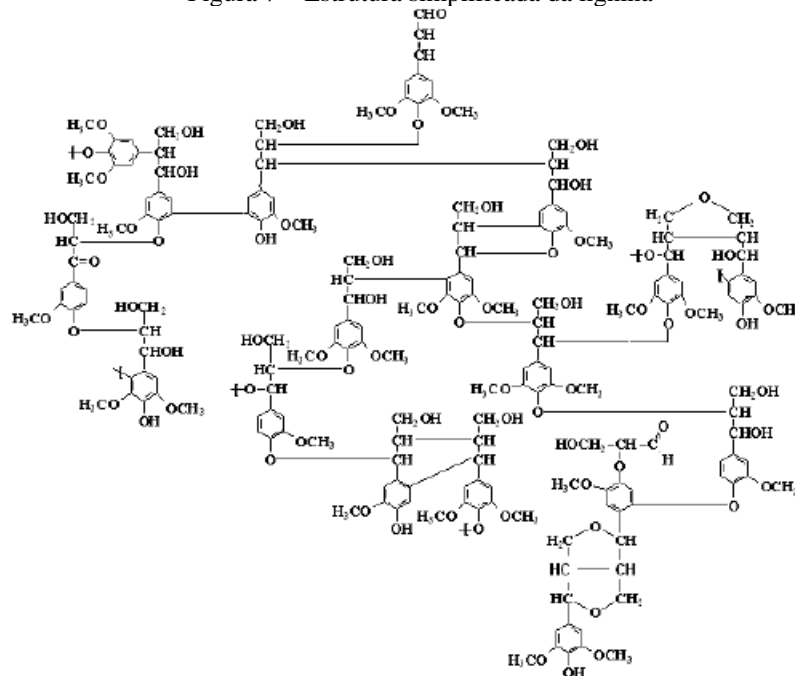
Legenda: (1) D-Glucose; (2) D-Galactose; (3) L-Arabinose; (4) D-Xilose; (5) D-Manose; (6) 4-O-Metil-D-Glucurônico; (7); L-Ramnose.

2.4.2.3 Lignina

A lignina é o segundo biomaterial mais abundante disponível no planeta Terra, ficando atrás apenas da celulose. Ela é constituída de unidades repetitivas de fenóis poliméricos, tais como álcoois de cumaril, coniferil e sinapil. (ZHUANG *et al.* 2016). A rigidez, impermeabilidade e resistência da parede celular vegetal é principalmente devido a lignina e sua capacidade de formar fortes ligações na estrutura da fibra vegetal. (FENGEL & WEGENER, 1991; MESHITSUKA & LSOGAI, 1996).

A lignina possui uma estrutura complexa formada por unidades moleculares de propano-fenol substituídos com diversos grupos funcionais. Esta estrutura é organizada na forma de uma rede de anéis aromáticos, conectados via ligações alquil-aryl-éter, entre outras. Além das ligações da cadeia principal, forma-se ainda, uma diversidade de ligações cruzadas entre estes anéis, dando origem a um arranjo predominantemente amorfo. (ARGYROPOULOS & MENACHEM, 1997).

Figura 7 – Estrutura simplificada da lignina



Fonte: Fengel e Wegner (1991) *apud* Santos (2012, p. 25).

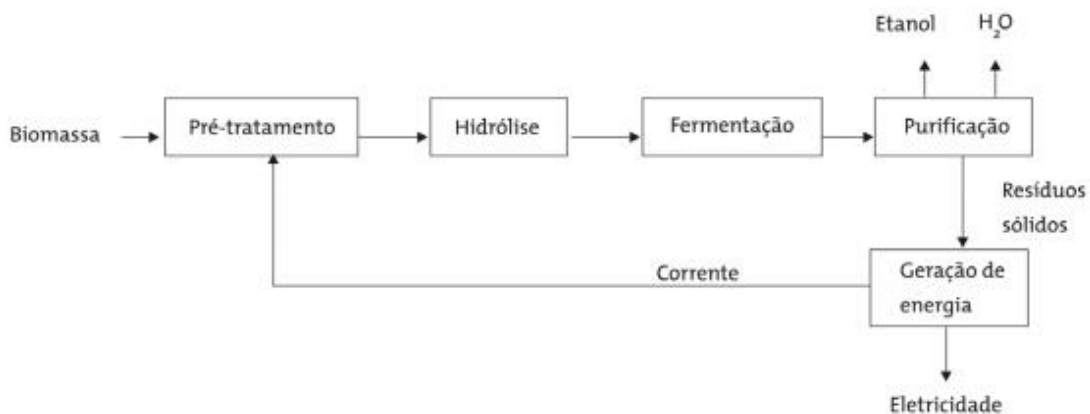
2.4.3 As Etapas

O processo de 2ª geração é dividido em 4 etapas: Pré-tratamento, Hidrólise, Fermentação e Purificação. A cogeração de energia poderia ser considerada uma 5ª etapa, sobretudo por ser amplamente utilizada em todas as usinas atualmente. Todavia, neste trabalho ela não será assim tratada, por se enquadrar melhor como uma solução de integração energética do processo, não sendo primordial para a produção do etanol em si.

Nesta parte do trabalho iremos explorar os objetivos de cada uma dessas etapas se estendendo aos insumos e reagentes utilizados, os mecanismos reacionais envolvidos, processos usuais realizados nas usinas de etanol assim como suas variações. Na Figura 8 é possível visualizar uma estrutura esquemática do processo E2G, separado em etapas, englobando as 4 fundamentais mais a etapa de cogeração, ocorrendo em paralelo.

Figura 8 – Etapas do Processo E2G.

Obtenção de etanol da biomassa



Fonte: Milanez (2015)

2.4.3.1 Pré Tratamento

Devido à complexidade estrutural da matéria-prima lignocelulósica tem-se como o grande obstáculo da rota química a etapa de despolimerização. Com isso ocorre a necessidade de uma etapa de tratamento dessa matéria-prima anterior a etapa de hidrólise, que é chamada por sua vez de pré-tratamento (Szciodrak e Fiedurek, 1996).

Os objetivos primordiais dessa etapa são a quebra estrutural do complexo lignocelulósico, a redução da cristalinidade da celulose e o aumento da área superficial do substrato. Hoje em dia, uma diversidade de processos dessa natureza já foi desenvolvida, os quais podem ser enquadrados em três principais categorias de acordo com o mecanismo de atuação. São eles os pré-tratamentos químicos, físicos e biológicos, os quais se encontram no

Quadro 2 (Szczodrak e Fiedurek, 1996). Em seguida, no Quadro 3 é possível notar a um comparativo de vantagens e desvantagens de cada um desses (HALDAR, PURKAIT, 2021).

Quadro 2 – Tipos de Pré-Tratamentos.

Método	Mecanismo	Impacto na Biomassa
Físico	Moagem (por esferas, por vibração, pressão, martelo), irradiação (feixe de elétrons, raios gama, micro-ondas), Alta temperatura (pirólise e explosão a vapor)	Crescimento da superfície de contato e tamanho de poros, redução do grau de polimerização da celulose e sua cristalinidade, hidrólise de hemicelulose, despolimerização parcial da lignina.
Químico	Álcalis, ácidos, gases, oxidantes, redutores e solventes orgânicos	Remoção de lignina, redução da polimerização e cristalinidade e crescimento da porosidade
Biológico	Fungos (<i>Pleurotus</i> , <i>Pyrenopeziza</i> , <i>Ischnoderma</i> , <i>Phlebia</i> etc.)	Remoção de lignina e do grau de polimerização da celulose e hemicelulose
Combinado	Bombeamento de álcalis associado com explosão a vapor, moagem seguido por tratamento ácido ou básico.	Degradação da hemicelulose, remoção da lignina e aumento da superfície de contato e tamanho de poros.

Fonte: Adaptado de Szczodrak e Fiedurek (1996).

Quadro 3 – Vantagens e Desvantagens dos pré-tratamentos atuais.

(continua)

Métodos de Pré-Tratamentos Convencionais	Tipo	Vantagens	Desvantagens
Moagem por esferas	Pré-Tratamento físico	Ruptura da estrutura da biomassa Otimização da hidrólise quando usada em combinação com outros processos	Demanda alta energia Ineficiente em recuperação de produtos caso seja usada como tratamento único da biomassa
Tratamento Ácido	Pré-Tratamento químico	Efetivo na solubilização de hemicelulose com remoção significativa de lignina Melhora no rendimento de açúcar originado de biomassa Período de reação curto e baixo custo de processo	Degradação de açúcar a alta temperatura Formação de inibidores afeta o processo Condições severas de reação geram corrosão dentro de reatores
Tratamento Alcalino	Pré-Tratamento químico	Efetivo na remoção substancial de lignina remoção significativa de hemicelulose no filtrado Aumenta o rendimento de glicose da biomassa pré-tratada Chance de obter a lignina é maior na forma modificada	Menor recuperação de biomassa Condições severas de reação

Quadro 3 – Vantagens e Desvantagens dos pré-tratamentos atuais.

(conclusão)

Métodos de Pré-Tratamentos Convencionais	Tipo	Vantagens	Desvantagens
Tratamento com Amônia	Pré-Tratamento químico	Reduz a cristalinidade da biomassa celulósica Tempo de processamento curto Efetivo na remoção de lignina O hidrolisado é observado com menor formação de inibidores	Lidar com amônia necessita atenção pela sua toxicidade Reciclo de Amônia é necessário
Tratamento com Organosolventes	Pré-Tratamento Químico	Alta remoção de lignina Viabilidade para a obtenção de lignina pura é maior Rendimento significativo na produção de açúcar por meio da biomassa	A determinação das condições ótimas de operação é dificultada devido a diferença entre ponto de ebulição entre os solventes utilizados Necessidade de instalação de aparato de reciclagem acoplado ao fluxo principal para viabilizar o uso repetitivo de solventes
Tratamento com Líquido Iônico	Pré-Tratamento Químico	Efetivo na remoção de lignina Redução substancial na cristalinidade da celulose Reagente não voláteis facilita tratamento da biomassa em altas temperaturas	Processo de síntese complexo Requerido diferentes tipos de cátions e ânions para escolha seletiva dos solventes
Tratamento com Água Quente	Pré-Tratamento Físico-químico	Em sua maioria solubiliza a hemicelulose durante o pré-tratamento Sem adição de reagentes químicos "estranhos" Alta recuperação de sólido	Menor remoção de lignina Menor rendimento glicosídico Consumo significativo de energia
Tratamento por explosão a vapor	Pré-Tratamento Físico-químico	Alta remoção de lignina e efetiva solubilização de hemicelulose Disrupção da biomassa leva ao crescimento da porosidade e redução da cristalinidade da celulose	Processo com alto custo Alta taxa de degradação de açúcares

Fonte: Elaboração própria.

2.4.3.2 Hidrólise

Após a etapa de pré-tratamento a matéria-prima fica preparada para o próximo passo do processo que é a reação de hidrólise. Essa reação que tem o intuito de promover a conversão da celulose em glicose, pode ser feita com o uso de 3 técnicas: hidrólise com ácido concentrado,

hidrólise com ácidos diluídos e hidrólise enzimática. O processo é fundamental para deixar a cadeia de açúcares monoméricas acessível a posterior reação de fermentação (Dillon, 2004).

A hidrólise realizada com ácidos concentrados tem em geral como reagentes: ácido clorídrico, sulfúrico ou fosfórico em baixas temperaturas. Estes agentes são responsáveis a quebra da hemicelulose e celulose em monossacarídeos. Apesar de grande eficiência no propósito, esses ácidos concentrados podem gerar problemas ambientais com seu possível despejo, além do fato de serem insumos químicos de alto custo. Sendo assim, faz-se altamente necessária uma etapa de recuperação desses ácidos pós reação de hidrólise (SZENGYEL, 2000 *apud* SANTOS, 2012).

A técnica utilizando ácidos diluídos por sua vez possui algumas vantagens comparadas a anterior. Primeiramente, por fazer o uso de reagente diluído, possui menores custos. Além disso, pode ser considerado um método relativamente simples e rápido, em que se enxerga grandes potenciais de evolução e otimização. Entretanto, entende-se que existem alguns problemas pontuais nesta técnica. Tais problemas ocasionam o baixo rendimento de fermentação do produto hidrolisado. Em razão de algumas condições reacionais, na hidrólise com ácidos diluídos a concentração de açúcar no produto lignocelulósico hidrolisado acaba sendo menor, gerando um rendimento final abaixo do desejado (LARSSON *et al.*, 1998).

A hidrólise enzimática se dá com ação das celulasas promovendo o rompimento das ligações glicosídicas da celulose, ocasionando assim a liberação de glicose, celobiose e oligossacarídeos. As condições desse processo, tais como temperatura, PH, tempo de sacarificação, concentração enzimática e relação sólido-líquido são dependentes sobretudo das características do complexo enzimático e biomassa utilizados no processo. Portanto, proporção de lignina, grupos acetil, tamanho da porção cristalina, grau de polimerização, tamanho de partícula, entre outros fatores associados ao bagaço alimentado no processo serão de suma importância não só para a determinação do meio reacional, mas também para o rendimento glicosídico do processo (SEWALT; GLASSER; BEAUCHEMIN, 1997).

2.4.3.3 Fermentação

É a etapa do processo em que a matéria-prima lignocelulósica por fim será convertida no produto de interesse, etanol. Há duas configurações possíveis para essa etapa. São estas a fermentação realizada em estágio único, onde a reação de fermentação ocorre de maneira simultânea a de hidrólise ou a fermentação realizada em dois estágios sequenciais, onde elas ocorrem em momentos diferentes (OGIER, 1999; DOMINGUES, 2003).

No processo em dois estágios é possível obter um maior controle das condições operacionais, uma vez que tanto a reação de hidrólise quanto a reação de fermentação, possuem condições ótimas distintas. Ou seja, nessa configuração o meio reacional é moldado de forma mais adequada aos reagentes do que quando em 1 estágio. Ainda, vale ressaltar que reações envolvendo enzimas e microrganismos de forma geral são muito sensíveis a condições do meio reacional, o que torna essa flexibilidade uma vantagem importante do processo de estágio duplo (SZCZODRAK; FIEDUREK, 1996).

No processo de 1 etapa, apesar de ocorrer um controle mais limitado das condições reacionais, atinge-se por sua vez maiores taxas de hidrólise. Isso se dá devido ao fato da inibição causada pelo produto final ser menor, fazendo com que obtenha-se maiores conversões na rota de hidrólise. Além disso, vale destacar que esta configuração pode ser separada em 2 grupos: a de conversão direta pelo microrganismo (CDM) e a de sacarificação simultânea (FSF) que é realizada via celulasas e microrganismos sintetizadores de etanol (ROSSELL, 2006).

2.5 PANORAMA GLOBAL DO MERCADO DE ETANOL

2.5.1 Contexto Atual

Hoje, os principais produtores mundiais de etanol são EUA com 58%, Brasil com 27% e União Europeia 5%. A matéria-prima usada em cada uma dessas regiões varia, sendo o etanol brasileiro produzido majoritariamente de cana de açúcar, o americano de milho e o europeu de trigo (MILANEZ; MANCUSO, 2018).

O consumo do combustível nessas regiões ainda é predominantemente nacional, possuindo volumes bem pequenos de exportação para o mercado externo. Dessa forma, ainda não se pode considerar o etanol uma commodity de fato, uma vez que seu processo de precificação não é balizado por oferta e demanda do mercado internacional (MILANEZ; MANCUSO, 2018).

Existem alguns fatores específicos que explicam o fato do etanol ter números de exportação ainda pouco expressivos. Tais motivos variam de acordo com a região, porém em suma é possível destacar questões ligados a sustentabilidade e meio ambiente, disputa de recursos do mercado de combustíveis versus alimentos e por último a baixa diversificação de fontes de suprimento (MILANEZ; MANCUSO, 2018).

No âmbito do meio ambiente e sustentabilidade ocorre a existência de problemas principalmente relacionados ao etanol de 1ª geração. Dentro do contexto americano, onde o etanol é produzido a partir do milho, utiliza-se o gás natural ou o carvão como fonte de energia primária do processo de produção. Dessa maneira, o biocombustível acaba sendo pouco vantajoso do ponto de vista ambiental, uma vez que não apresenta ganhos relevantes na redução da emissão de gases poluentes (MILANEZ; MANCUSO, 2018).

A temática da indústria de combustíveis em conflito com a indústria de alimentos é outro debate que vem ganhando importância. Principalmente em países europeus e na China, o uso da terra para produção de combustível se torna uma questão sensível devido a pouca disponibilidade de espaços agrícolas produtivos. Nesse sentido, argumenta-se que os biocombustíveis têm impacto direto na oferta de alimentos e conseqüentemente no aumento do seu preço (MILANEZ; MANCUSO, 2018).

Em relação ao último fator, é possível notar a oferta de etanol muito concentrada uma vez que temos a produção mundial ocorrendo basicamente em apenas três regiões do globo (EUA, Brasil e União Europeia). Dessa forma, a logística de abastecimento mundial acaba se tornando vulnerável e dependente das condições de fornecimento destes países, o que traz insegurança ao mercado de maneira geral (MILANEZ; MANCUSO, 2018).

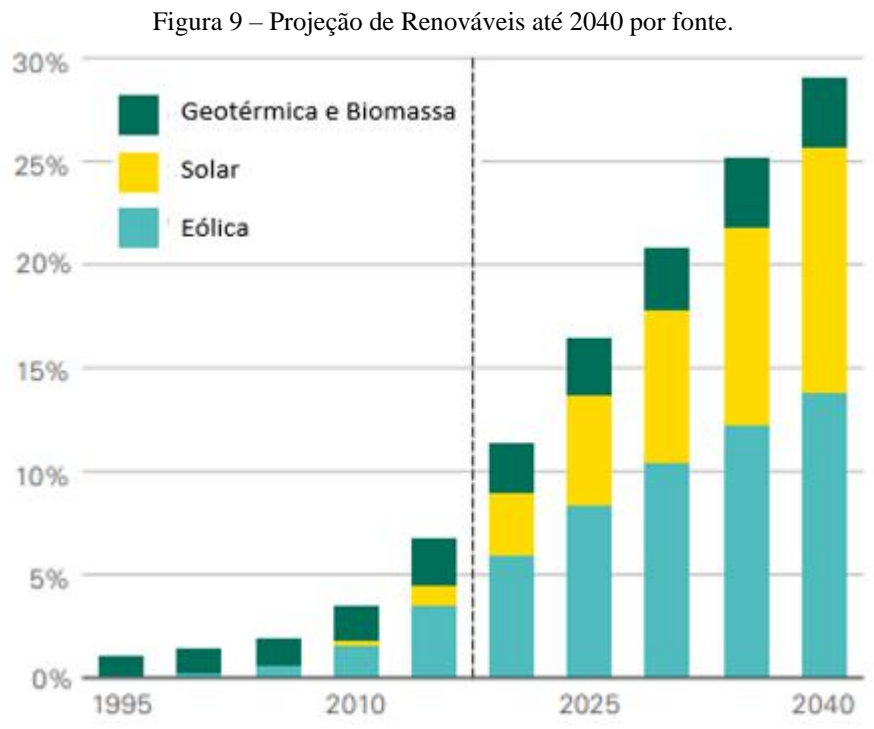
Apesar dos muitos fatores que freiam a fluidez no comércio internacional de etanol entre países vendedores e consumidores, ainda existem fatores-chave que fortalecem a importância desse combustível na dinâmica do mercado mundial. A instabilidade política dos países produtores de petróleo somado a constantes flutuações do preço do barril, torna o etanol uma opção vantajosa para reduzir a dependência dos países pelo combustível fóssil. Além disso, vale ressaltar a pressão das organizações governamentais por uma redução na emissão de gases poluentes, principalmente originado pela queima de derivados de matriz fóssil (LEITE; CORTEZ, 2007).

Diante de todos os pontos positivos e negativos, nota-se a necessidade por tecnologias, que gerem soluções para os desafios apresentados. Hoje existem inúmeras pesquisas, sobretudo no âmbito do etanol de segunda geração, que visam trazer as soluções em questão. A exemplo disso, temos como mais relevante o programa “Combustível do Futuro” que em suma pretende explorar vários eixos temáticos como o Ciclo Otto, com os motores a explosão, o Ciclo Diesel, com os motores a compressão, a captura e armazenagem de carbono na produção de biocombustíveis, sendo esses principalmente o bioetanol e biodiesel.

2.5.2 Projeções de mercado

As expectativas do mercado para a geração de energia renovável em um horizonte de 20 anos são otimistas. Segundo o *BP Energy Outlook 2019* (BP, 2019), se espera um considerável crescimento na participação de energias renováveis no mundo, até o ano de 2040.

Apesar disso, apenas uma pequena parcela desse crescimento se deve a participação dos biocombustíveis provindos de biomassa. Grande parte da tendência observada nos próximos 20 anos se deve a energia solar e eólica, visto que estas tem avançado em suas respectivas curvas de aprendizados, caminhando para processos e tecnologias cada vez menos custosas e mais eficientes. Na Figura 9 a seguir é possível observar como evolui essa projeção envolvendo energias renováveis discriminadas nas seguintes fontes: solar; eólica; geotérmica e biomassa (BP, 2019).



Fonte: BP (2019).

2.6 PANORAMA NACIONAL DO MERCADO DE ETANOL

2.6.1 Cadeia Produtiva

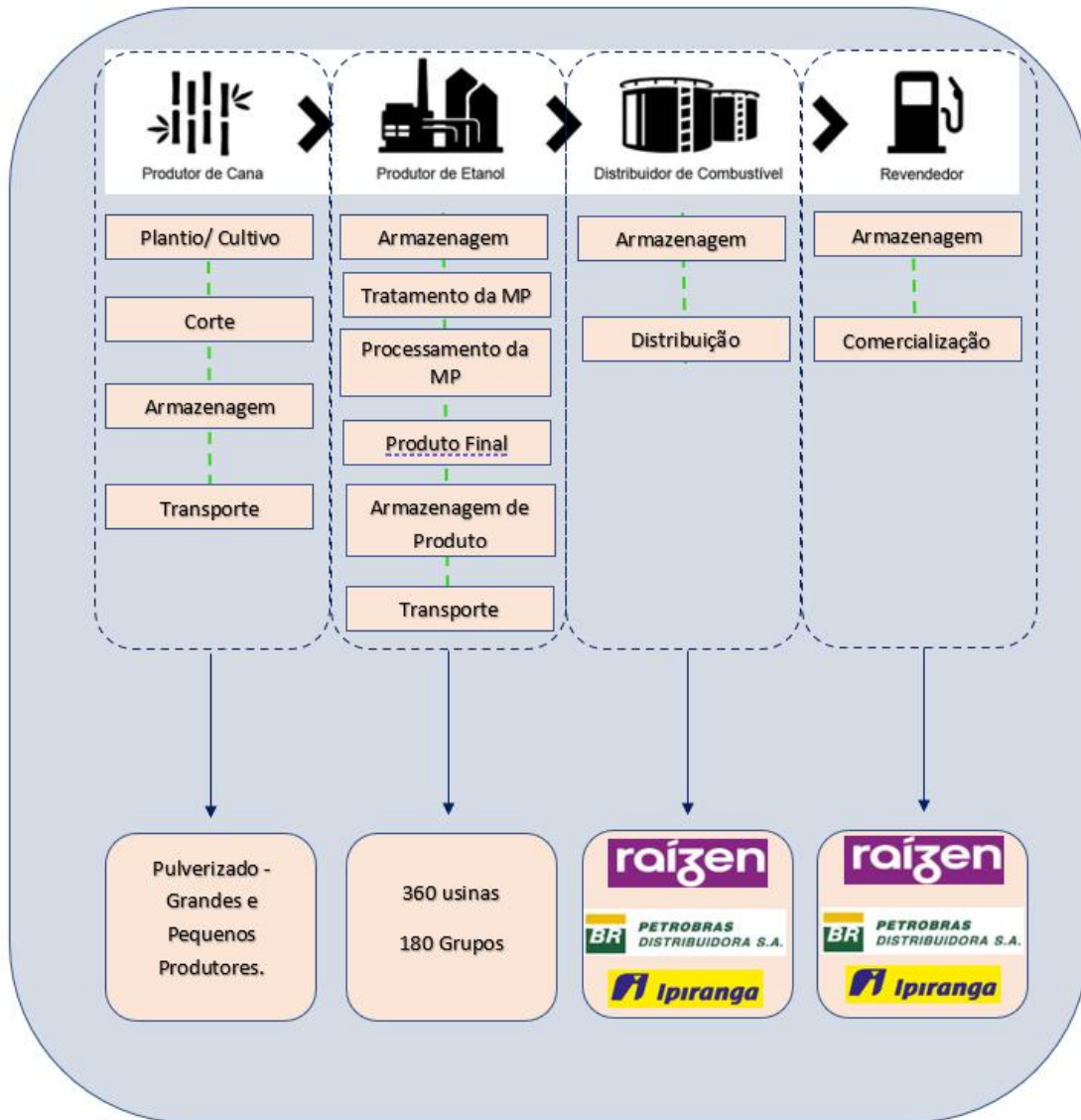
A análise do setor nacional de etanol deve ser realizada sob óticas distintas dentro de cada etapa da sua cadeia produtiva. Uma série de características e fatores externos impactam a

dinâmica do mercado brasileiro, tendo influência direta desde a oferta ao processo de precificação do combustível e pode ser observada de forma esquemática na Figura 10.

Começando pelo 1º elo da cadeia produtiva está o plantio ou cultivo da matéria-prima, cana de açúcar. Segundo levantamento mais recente acerca da safra 2020/21 realizado pela CONAB, estima-se uma capacidade nacional de colheita na ordem de 641,1 milhões de toneladas. Apesar do número expressivo, algumas questões pontuais fazem com que a produção de cana seja vista como o gargalo da cadeia produtiva do etanol brasileiro (ANP, 2020b).

O primeiro fator crítico que deve ser destacado são as características inerentes a própria natureza da matéria-prima. A cana de açúcar é uma matéria-prima sazonal com sérias limitações de estocagem. A cana é geralmente produzida em 3 momentos do ano. No estado de São Paulo, por exemplo, a cana é separada em 3 tipos, de acordo com o estágio de maturação e data de colheita. Já em relação a estocagem, um estudo realizado pela Pontifícia Universidade Católica (PUC) (*apud* ANP, 2020b) aferiu, “a cana-de-açúcar deve ser processada nas primeiras 24 horas após o seu corte para não ocorrer perdas devido a inversão da sacarose em glicose e frutose”. Tais alterações na estrutura da planta, causariam tanto a perda de eficiência do processo de produção de açúcar e álcool quanto perda de qualidade em ambos os produtos finais (ANP, 2020b).

Figura 10 – Cadeia Produtiva do Etanol



Fonte: Elaboração própria (MILANEZ,2015).

Os próximos 2 motivos nos ajudam não só a enxergar a produção de cana como um gargalo, mas também explicam a queda no volume de produção nos últimos anos. Em primeiro plano tem-se a diminuição da produtividade agrícola motivada principalmente por: renovação insuficiente de lavouras, avançada idade de canaviais, retração do investimento em cultivo e o endividamento de empresas. Já em segundo plano, tem-se a diminuição da área de colheita no país. Este segundo, por sua vez, ocorre em razão da evolução de áreas arrendadas para o desenvolvimento de outras culturas, escassez de projetos green Fields, que são projetos base zero, montados em áreas sem qualquer infraestrutura ou operação prévia e por ultimo interrupção de usinas já existentes justificadas pela falta de investimento e endividamento (ANP, 2020b).

Passando para o 2º elo da cadeia produtiva estão as usinas produtoras de etanol. Hoje, é possível identificar no cenário nacional uma produção bem pulverizada, contendo cerca de 400 usinas pertencentes a 180 grupos. Esses 180 grupos somam uma capacidade de produtiva de 30,6 bilhões de litros, segundo dados da safra 2020/21. Tanto o plantio da cana de açúcar quanto as usinas de produção de etanol se concentram principalmente na região centro-sul do país, sendo responsável por 93% da produção nacional (MILANEZ; MANCUSO, 2018).

Cerca de metade dessas usinas possuem capacidade de produção entre 1.000 e 5.000 m³/dia e a outra metade entre 100 e 1.000 m³/dia de etanol total, ou seja, etanol na forma anidra e hidratada. Em média, as unidades processadoras brasileiras processam um pouco mais de 1 milhão de toneladas de cana por safra. Esse parque industrial varia entre usinas antigas que surgiram com o advento do programa Proálcool a partir de 1975 e usinas novas que surgiram com a aceleração do setor nacional de etanol ocorrida no ano de 2005 (NOVACANA, 2021b; BENETTI, 2009).

As usinas antigas, devido a questões de logísticas, são localizadas nas mais tradicionais áreas de plantio de cana em território nacional, Nordeste e Centro-Sul (principalmente SP e PR). Já as usinas novas, nasceram de um movimento visando diversificar fontes de suprimento e matéria-prima além da buscar inserção mais efetiva no mercado externo, sobretudo via exportação de biocombustíveis. Dessa forma, as novas fronteiras de produção foram direcionadas aos cerrados brasileiros, nas regiões de Mato Grosso do Sul, Minas Gerais e Tocantins, o que foi viabilizado principalmente por grandes aportes de capital estrangeiro (BENETTI, 2009).

Esse movimento, entretanto, foi freado em meados de 2010, em razão de uma severa crise financeira global. Como consequência disso, parte dos projetos, que na época totalizaram 100 plantas em atividade, tiveram suas operações encerrados. Por isso, o parque industrial de etanol hoje, ainda é em maior parte antigo, com grande necessidade de novos investimentos, os quais atualmente ocorrem em ritmo desacelerado e em geral visando explorar processos envolvendo tecnologia de 2ª geração (BENETTI, 2009).

Outro fator importante é a estrutura das usinas de etanol, as quais no período pré Proálcool apenas produziam álcool por meio de subprodutos do processo de produção de açúcar, ou seja, o melaço ou mel. Posteriormente com crescimento do interesse comercial no álcool combustível, começam a surgir em paralelo destilarias autônomas e destilarias anexas as fábricas de açúcar, as quais utilizavam a mesma alimentação do processo açucareiro. Atualmente, motivado pela flutuação de preços dos dois produtos no mercado, o que se encontra

mais frequentemente são usinas com destilarias anexas, ou seja, produtoras tanto de açúcar como etanol. Essa transição pode ser observada na Tabela 3 (NOVACANA,2021a).

Tabela 3 – Mudança do perfil das usinas de 1990 a 2007.

Tipo de Indústria	1990	2007
Usinas de açúcar	25	15
Destilarias autônomas	180	104
Usinas com destilarias anexas	375	370

Fonte: NOVACANA (2021a).

Tabela 4 – Distribuição da produção de cana no território nacional.

REGIÃO/UF	Cana-de-açúcar destinada ao etanol total (mil t)			Etanol total (mil l)			
	Safrá 2019/20	Safrá 2020/21	VAR. %	Safrá 2019/20	Safrá 2020/21	Variação	
						Absoluta	%
NORTE	3.152,1	3.056,0	(3,1)	233.487,0	236.403,3	2.916,3	1,2
AM	155,5	234,2	50,6	8.816,0	13.151,0	4.335,0	49,2
PA	759,4	568,1	(25,2)	58.301,0	42.864,0	(15.437,0)	(26,5)
TO	2.237,2	2.253,7	0,7	166.370,0	180.388,3	14.018,3	8,4
NORDESTE	26.978,7	22.623,3	(16,1)	2.115.104,8	1.767.273,8	(347.830,9)	(16,4)
MA	2.163,4	2.278,0	5,3	168.061,0	178.332,6	10.271,6	6,1
PI	593,4	647,7	9,2	46.457,0	50.474,0	4.017,0	8,6
RN	1.655,8	1.446,9	(12,6)	124.398,0	111.440,0	(12.958,0)	(10,4)
PB	5.642,4	5.634,8	(0,1)	442.746,0	442.494,3	(251,7)	(0,1)
PE	5.764,8	3.991,5	(30,8)	450.730,0	306.130,3	(144.599,7)	(32,1)
AL	6.641,2	4.074,1	(38,7)	522.528,8	312.869,0	(209.659,8)	(40,1)
SE	1.338,8	1.316,0	(1,7)	111.163,0	108.507,3	(2.655,7)	(2,4)
BA	3.178,8	3.234,4	1,7	249.021,0	257.026,3	8.005,3	3,2
CENTRO-OESTE	118.719,6	107.072,8	(9,8)	9.770.530,0	8.609.603,6	(1.160.926,4)	(11,9)
MT	14.593,0	13.969,4	(4,3)	1.180.190,0	1.154.739,7	(25.450,3)	(2,2)
MS	41.880,8	36.018,5	(14,0)	3.341.313,0	2.710.612,1	(630.700,9)	(18,9)
GO	62.245,8	57.084,9	(8,3)	5.249.027,0	4.744.251,8	(504.775,2)	(9,6)
SUDESTE	250.483,5	196.503,3	(21,6)	20.256.671,0	15.935.666,9	(4.321.004,1)	(21,3)
MG	44.467,8	36.343,7	(18,3)	3.590.993,0	2.937.526,8	(653.466,2)	(18,2)
ES	1.705,1	1.784,5	4,7	118.918,0	125.192,7	6.274,7	5,3
RJ	807,7	1.536,9	90,3	57.374,0	107.703,7	50.329,7	87,7
SP	203.502,8	156.838,2	(22,9)	16.489.386,0	12.765.243,7	(3.724.142,3)	(22,6)
SUL	18.833,8	15.541,6	(17,5)	1.625.825,0	1.314.203,5	(311.621,5)	(19,2)
PR	18.802,9	15.511,9	(17,5)	1.624.187,0	1.312.574,7	(311.612,3)	(19,2)
RS	31,0	29,7	(4,1)	1.638,0	1.628,8	(9,2)	(0,6)
NORTE/NORDESTE	30.130,9	25.679,3	(14,8)	2.348.591,8	2.003.677,1	(344.914,7)	(14,7)
CENTRO-SUL	388.036,9	319.117,7	(17,8)	31.653.026,0	25.859.474,0	(5.793.552,0)	(18,3)
BRASIL	418.167,8	344.797,0	(17,5)	34.001.617,8	27.863.151,1	(6.138.466,6)	(18,1)

Fonte: CONAB (2020, p. 24).

Em seguida, o produto vai para a etapa de distribuição, que é o segmento da cadeia em que o álcool é recolhido das usinas e destinado as distribuidoras. Dessa forma, elas armazenam grandes volumes deste combustível, ficando responsável pela logística de entrega e abastecimento dos postos. Diferente da etapa de produção, aqui, nota-se uma operação concentrada em poucos grupos, tendo BR Distribuidora, Ipiranga e Raízen como donas de mais da metade do *market share* nacional (CBIE, 2019).

Mais recentemente o governo brasileiro emitiu uma medida provisória que libera os produtores de etanol hidratado a comercializá-lo diretamente aos postos. Essa medida visa fomentar a livre concorrência na atividade de abastecimento no Brasil, com o principal argumento de que ela tenderá a baixar os preços ao consumidor na ponta da cadeia (EPTV 2, 2021).

A medida gerou algumas críticas, principalmente no que tange a quebra do sistema de abastecimento nacional. O sistema de abastecimento do Brasil hoje, consiste basicamente em produção, distribuição e revenda do combustível (CBIE, 2019). Dentro dessa organização ele vem se provando altamente eficiente no fomento ao mercado de etanol hidratado. Dados da ANP indicam que a venda via distribuidoras apresenta um crescimento de 11,9% ao ano, desde 2012 ao ano de 2019.

Além disso, há o temor de que a exclusão da etapa de distribuição, possa causar um choque na oferta de curto prazo, ou seja, essa nova lógica de distribuição não conseguir no curto prazo manter a oferta de combustíveis hoje oferecida aos postos. Desta maneira, os efeitos podem ser bem negativos aos players envolvidos, causando aumento do custo de transporte usina-posto e por consequência diminuição drástica nas margens dos negócios (EPTV 2, 2021).

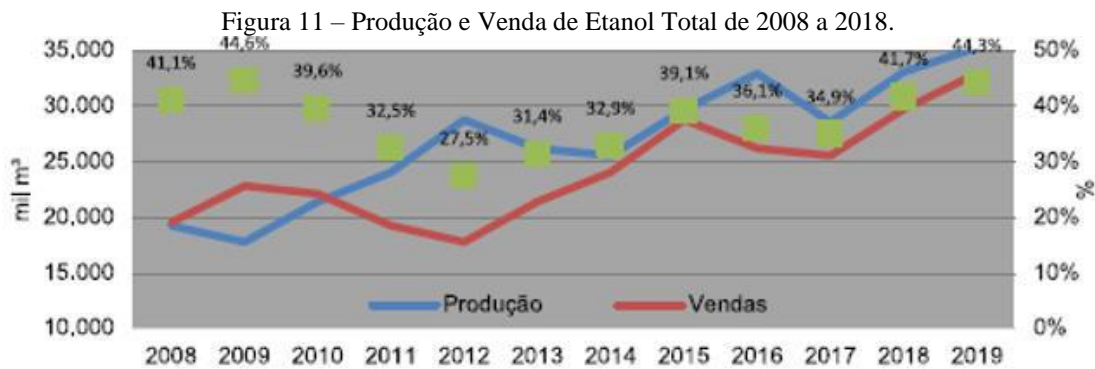
A nova medida gerou opiniões divergentes em diferentes vertentes do mercado. O fato de se tratar de uma medida provisória, neutraliza um pouco o ambiente de incerteza estabelecido. Contudo, diante de críticos e apoiadores, o real impacto da MP só será conhecido de fato com o tempo.

No último elo da cadeia produtiva estão os revendedores ou comumente chamados de postos de combustível. Atualmente, postos, em sua maioria, de redes têm fidelidade à bandeira que representam por contrato. Ou seja, só podem comprar, armazenar e vender combustíveis daquelas empresas. Assim, como na distribuição, aqui observa-se um mercado bem concentrado, possuindo 55% dos 43 mil postos de combustíveis do país vinculados a apenas três bandeiras: BR Distribuidora (Petrobras), Shell (Raízen) e Ipiranga (Ultrapar) (CBIE, 2019).

Outro projeto que está em discussão na ANP e mudará bastante a dinâmica das vendas de combustível no país é o fim da fidelidade dos postos às bandeiras. Grosso modo, a ideia seria permitir que postos de uma determinada bandeira comercializem combustível de qualquer outro fornecedor dentro de seus domínios. Entretanto, por se tratar de um projeto que não está em vigor ainda, não será discutido de forma aprofundado neste trabalho (PEDUZZI, 2021).

2.6.2 O Mercado

Saindo um pouco de dentro da perspectiva de cadeia produtiva e analisando o mercado de etanol de forma mais macro, se faz necessário destacar a existência de outras importantes variáveis do mercado. A análise em questão será direcionada para essas variáveis e como elas influenciam fatores-chave tais como oferta, demanda e balanço comercial. Na Figura 11 é possível visualizar de forma geral como caminha o balanço de oferta e demanda de etanol total, no Brasil.



Fonte: ANP (2020b).

A primeira variável que tem grande impacto na oferta nacional de álcool é o preço internacional do açúcar. O açúcar diferente do álcool é uma commodity. Essa commodity possui longa relação com o Brasil, desde os tempos coloniais, e hoje em dia, é uma das principais produzidas no país (B3). O preço do açúcar influencia diretamente a produção de álcool no Brasil, à medida que ele concorre pela mesma matéria-prima com o etanol de 1ª geração. Em meados de 2016 a oferta demasiada de açúcar no mercado internacional, causou uma baixa na sua cotação, a qual se manteve em patamares similares até o presente momento. A exemplo disso, na região centro-sul, principal produtora nacional, a participação do etanol no mix de produção açúcar/etanol cresceu de 53,71% a 64,79% de 2016 a 2019 (ANP, 2022).

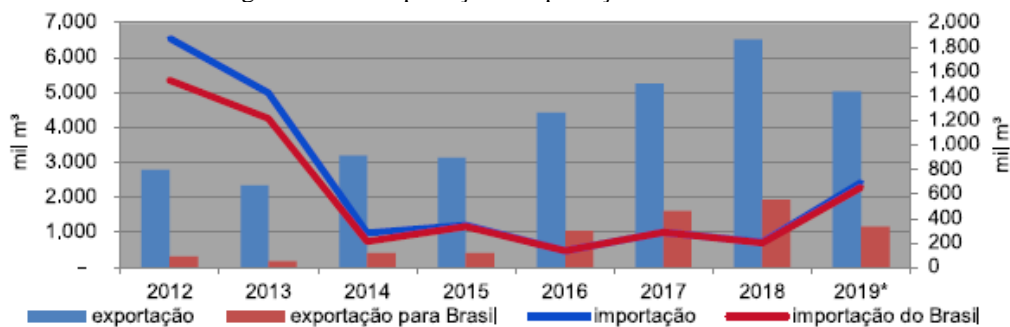
Outra variável que vem impactando a oferta interna de etanol é a rápida expansão na produção do etanol de milho. Segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) o país está produzindo 791 milhões de litros, o que significa 2% da produção de etanol total (anidro e hidratado), levando em conta a safra 2018/19. Apesar de ainda representar uma pequena fatia, projeções do setor estimam um crescimento dessa produção fazendo com que o milho ocupe 20% do mercado de biocombustíveis até o ano de 2030 (UOL ECONOMIA, 2021). Hoje, o Brasil possui sete usinas “flex”, que produzem álcool de cana e de milho e uma “full” que produz somente a partir do milho, as quais juntas somam uma capacidade produtiva de 900 mil metros cúbicos (ANP, 2022).

Sob a ótica da demanda de etanol, um fator determinante é a produção de gasolina C, que afeta esta variável de 2 maneiras diferentes. A demanda por etanol anidro segue o aumento do consumo de gasolina C, em função da dinâmica de mistura obrigatória. Por outro lado, a demanda pelo etanol hidratado segue uma lógica um pouco diferente. É tomado como base a razão entre o preço médio do etanol e o preço médio da gasolina C. Caso este esteja abaixo de 70%, o mercado entende que o preço do etanol está mais competitivo que do seu concorrente natural e por conseguinte sua demanda aumentará. Essa é uma paridade, que já é validada no mercado e tem sido amplamente utilizada nas previsões do setor (ANP, 2022).

Por último, serão analisados os fatores determinantes no que diz respeito à importação e exportação do etanol no Brasil. Como já abordado anteriormente, o consumo dos principais produtores mundiais, incluindo o Brasil, é predominantemente atendido por suas ofertas internas. Em termos de exportação a lógica tem se mantido a mesma. Nas importações, todavia, vem se observando nos últimos anos (de 2017 a 2019) um aumento atípico nos volumes negociados (ANP,2022):

- a) o primeiro motivo é o aumento do consumo doméstico de etanol hidratado. (ANP,2021);
- b) o segundo é o aumento de competitividade do etanol americano. Os EUA, nos últimos anos, vêm aprimorando as tecnologias de produção, proporcionando um considerável ganho de eficiência no processo. Esse ganho de eficiência, por sua vez, teve reflexo direto nos preços que hoje são mais competitivos, garantindo uma entrada facilitada em novos mercados, como é possível observar no Figura 12 (ANP,2021);

Figura 12 – A importação e exportação de etanol nos EUA.



Fonte: ANP (2018).

- c) o terceiro é uma demanda específica do mercado americano pelo etanol brasileiro (de cana de açúcar), o qual é exportado antes mesmo de suprir demandas internas.

Motivado por metas ambientais, a busca pelo álcool brasileiro é baseada no fato deste estar enquadrado na categoria “*advanced biofuel*”, que resulta em menores emissões de CO₂. Sendo assim, dados indicam que 94% do etanol importado pelos EUA vem de solo brasileiro, que por sua vez, complementa sua demanda interna, quase que inteiramente, com etanol de milho americano (ANP,2021);

- d) por último, temos as exportações que continuam em níveis bem baixos. Apesar de seus números não terem apresentado grande oscilação ao longo dos últimos anos, a tendência geral apresentada foi de queda. De 2012 a 2019 os níveis de exportação registraram uma queda de 34%. O excedente exportável, entretanto, teve um aumento 61%, significando que apesar do consumo interno ter aumentado, este não conseguiu acompanhar o aumento da produção interna (ANP,2021).

3 OS DESAFIOS TÉCNICO-ECONÔMICOS DA PRODUÇÃO E ETANOL 2G

Como visto anteriormente a produção de E2G pode trazer ganhos importantes em termos de produtividade de etanol por hectare do canavial, possibilitando um aumento da oferta desse biocombustível no mercado. Nesse sentido, é possível notar a importância do desenvolvimento dessa tecnologia no contexto dos combustíveis nacionais, tal como a necessidade de se avaliar os principais desafios técnicos e econômicos que esse processo enfrenta. Portanto, o capítulo em questão irá discutir esses obstáculos, direcionando uma análise pontual para cada peça do processo: Matéria-Prima, Pré-Tratamento, Hidrólise e Fermentação.

3.1 MATÉRIA-PRIMA

Os desafios técnicos e econômicos relacionados ao cultivo da matéria-prima são basicamente associados a etapa de armazenamento e transporte da cana de açúcar do canavial para a usina. Tanto um quanto o outro são etapas que podem causar desde problemas de segurança e acidentes, a perdas do rendimento na obtenção do produto de interesse.

Depois de cultivada e cortada, a cana é estocada e separada em caminhões para o posterior transporte para as usinas. Queimadas ou atrasos antes do processamento da matéria-prima podem causar significativas perdas da porcentagem de sacarose por tonelada de Açúcares Totais Recuperáveis (ATR), o que, em suma, significa queda da capacidade de ser convertida em açúcar ou álcool por meio dos coeficientes de transformação de cada unidade produtiva. Sendo assim, o processo de carregar o caminhão de matéria-prima tal como o transporte dela para usina, acaba se tornando um ponto crítico do processo. Estima-se que nas primeiras 72h pós corte há perdas de 6 a 10kg (ATR) por tonelada de cana de açúcar, o que reafirma a importância de se obter velocidade na colheita, carregamento e transporte (VAN DEN WALL *et al.*, 2008).

Já sob a óptica da etapa de armazenamento, os problemas identificados são relacionados a incêndios em armazéns de cana. A fibra da cana de açúcar, assim como outras espécies de troncos e madeiras, é um material de fácil combustibilidade, o que lhe permite alimentação contínua de chamas, tornando difícil o controle de eventuais incêndios nesses locais (GOMES, 2014).

Além disso, os incêndios em armazéns de cana também são responsáveis por severos problemas ambientais. A cana e açúcar estocados, uma vez queimados, produzem grandes volumes de um resíduo líquido com altos teores de açúcar, que se assemelha ao melaço e é

comumente chamado de “caramelo”. Por ser produzido de forma rápida e em grandes quantidades, esse resíduo consegue atingir grandes extensões, podendo entrar em contato com leitos fluviais causando contaminação e desequilíbrio em ecossistemas marinhos (JOSÉ MARIO DE ANDRADE; CETESB, 2013).

Nessa linha, já se pode contabilizar alguns episódios ocorridos no Brasil. Todavia, o que ganhou mais relevância foi o do armazém de Santa Adélia (SP) em 2013, onde estima-se que foram queimadas 30 mil toneladas de açúcar. O ocorrido gerou uma multa de R\$ 15 milhões para empresa responsável pelos prejuízos ambientais (G1, 2013).

3.2 PRÉ TRATAMENTO

Como já abordado em tópicos anteriores a etapa de pré-tratamento é a etapa mais crítica do no que diz respeito a quesitos técnicos e econômicos no processo de produção de etanol via matéria-prima lignocelulósica. Equacionar questões tais como custos, energia, condições reacionais e despejo/tratamento de resíduos tóxicos é o principal desafio encontrado no processo, o qual tem como objetivo central eliminar a barreira de lignina encontrada na complexa estrutura química da cana de açúcar (HALDAR; SEN; GAYEN, 2016).

3.2.1 Perfil da Biomassa Lignocelulósica

Sabe-se que o perfil da biomassa de uma mesma matéria-prima lignocelulósica pode variar de acordo com fatores externos, resultando em diferenças na sua estrutura. A cana, por exemplo, quando cultivada em diferentes lugares com diferentes condições climáticas pode apresentar diferentes características. Até mesmo em um mesmo local, diferentes safras, coletadas em diferentes épocas do ano podem igualmente apresentar diferentes características. O estudo dessas características se faz de suma importância para a seleção do pré-tratamento mais adequado. Essa análise, por sua vez é importante para se obter processos com maiores rendimentos e menos custosos, seja do ponto de vista energético ou financeiro (HALDAR; SEN; GAYEN, 2016).

O fator que será determinante no estudo da matéria-prima que será introduzida no processo é a estrutura cristalina nela presente. Como já abordado anteriormente parte dessa biomassa é constituída de celulose, que por sua vez é composta por uma parte amorfa e uma parte cristalina. Sob esse aspecto, é importante destacar que diminuir a proporção da porção cristalina está diretamente relacionado a aumentar o grau de digestão da celulose no processo.

Isso ocorre, em razão da etapa de hidrólise. Esta etapa possui taxas de reação consideravelmente maiores na região amorfa quando comparada com a região cristalina. Dessa forma, fica claro que o grau de cristalinidade da biomassa lignocelulósica irá influenciar diretamente o rendimento da hidrólise e por consequência o rendimento do processo como um todo (HALDAR; SEN; GAYEN, 2016).

Além da cristalinidade existem alguns outros fatores que também vão ter influência no estudo da matéria-prima. Entre eles estão: porosidade, tamanho de partícula e teor de lignina. Todos eles terão influência no tamanho da porção cristalina da matéria-prima, tendo, por isso, efeitos diretos nas taxas de conversão de hidrólise do processo (HALDAR; SEN; GAYEN, 2016).

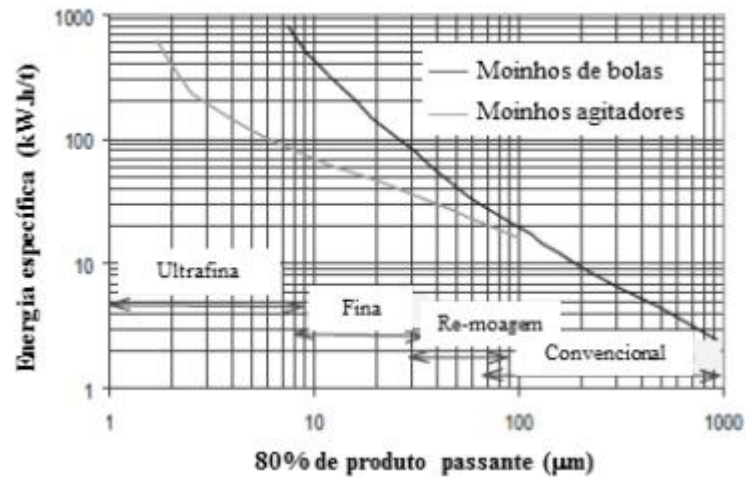
3.2.2 Consumo de Energia

O consumo de energia é mais uma questão sensível quando se fala em pré-tratamentos, visto que essa se relaciona diretamente com a viabilidade financeira da tecnologia empregada, impactando nos custos gerais do projeto como um todo (HALDAR, PURKAIT; 2021).

Nesse sentido o maior exemplo são os pré-tratamentos físicos ou mecânicos. Tais pré-tratamentos possuem como mecanismo geralmente a ação mecânica visando reduzir o tamanho das partículas da matéria-prima e por conseguinte aumentar sua área superficial. Esses procedimentos ocasionam maiores rendimentos nas etapas seguintes, pois garantem uma maior interação molecular da matéria-prima seja no meio reacional da hidrólise ou da fermentação. O problema, entretanto, se encontra no fato das tecnologias hoje existentes possuírem um gasto energético excessivo, tornando-as extremamente desvantajosas do ponto de vista financeiro quando comparado com outros pré-tratamentos (HALDAR; SEN; GAYEN, 2016).

Na tecnologia utilizando moinhos, por exemplo, o consumo de energia vai depender do tamanho de partícula final, desejado. Na Figura 13 é possível ter uma noção de como esse consumo varia em função das características finais do bagaço pré-tratado, tanto para o moinho de esferas, quanto para o moinho com agitadores.

Figura 13 – Relação entre moinho de tamanho final da partícula e consumo de energia.



Fonte: Jankovic (2003).

3.2.3 Condições de Reação

As condições reacionais dos pré-tratamentos, impacta os aspectos técnicos e econômicos ao passo que processos com necessidade de altas temperaturas tem como consequência alto consumo de energia e possível degradação do produto de interesse (açúcares fermentáveis) (HALDAR, PURKAIT; 2021).

Além disso, pode-se destacar também alguns casos em que a acentuada acidez do meio pode danificar equipamentos por ação da corrosão, gerando custos de manutenção e reparo. Os maiores exemplos de pré-tratamentos os quais ocorrem em condições reacionais severas, relacionadas ao pH do meio, são os processos de pré-tratamento ácido e alcalino (HALDAR; SEN; GAYEN, 2016).

No caso do pré-tratamento ácido há dois cenários: o primeiro fazendo o uso de ácido forte como reagente e o segundo fazendo uso de ácido fraco. Com o ácido forte não há necessidade de altas temperaturas por isso do ponto de vista de consumo de energia (com aquecimento) é vantajoso, porém o pH muito baixo gera corrosão em tanques e bombas (HALDAR; SEN; GAYEN, 2016).

Já com o ácido diluído não há problemas com corrosão, porém há alto consumo de energia para manter a temperatura reacional alta. Além dos custos com energia, a temperatura alta acaba por causar degradação de açúcares, ocasionando a queda de rendimento do processo (HALDAR, 2016).

3.2.4 Formação de Subprodutos/intermediários Tóxicos

Uma questão de grande importância no processamento de biomassa lignocelulósica é a ambiental, que tem como principal ponto de atenção a etapa de pré-tratamento. Certos tipos de pré-tratamentos geram passivos ambientais difíceis de equacionar dentro do desenho do processo. Geralmente as tecnologias envolvidas nas soluções para tais problemas são muito custosas inviabilizando sua aplicação. Os maiores exemplo que se tem nesse sentido são os tratamentos ácido, alcalino e amônia (HALDAR, PURKAIT; 2021).

No caso do pré-tratamento usando ácido forte, ocorre a formação de espécies inibidoras, que possuem características tóxicas. São esses HMF (5-hidroximetil-furfural) o qual é originado de hexoses, e o 2-furfuralaldeído proveniente de pentoses (HALDAR; SEN; GAYEN, 2016).

No caso do pré-tratamento alcalino, os maiores problemas associados a aplicabilidade industrial desse método, são questões associadas a geração e tratamento de resíduos provenientes do processo. Geralmente ocorre formação de subprodutos com pHs altos, impróprios para despejo direto, sendo necessário tratar essas espécies via reações de neutralização (HALDAR; SEN; GAYEN, 2016).

No caso da amônia, como já era de se esperar, por se tratar de um reagente altamente tóxico e de difícil manuseio, deve-se ter cuidados especiais para despejo adequado. Além disso, ainda tem um segundo fator que será explorado mais a frente, relativo ao preço da amônia. A amônia é um reagente bem caro, fazendo com que o processo tenha como condição *sine qua non* uma etapa de reciclo desse reagente (HALDAR, PURKAIT; 2021).

3.2.5 Formação de Inibidores

O método de pré-tratamento utilizado é selecionado de tal forma que a formação de inibidores para os processos subsequentes de degradação de carboidratos seja a mínima possível. Durante o pré-tratamento, os compostos inibidores produzidos são de quatro tipos (HALDAR; SEN; GAYEN, 2016):

- a) ácidos – principalmente, ácido acético, ácido fórmico e ácido levúnic;
- b) compostos furfurais produzidos devido à desidratação ácida de pentoses;
- c) hidroximetil furfural (HMF) de desidratação ácida de hexoses;
- d) compostos fenólicos.

Os tratamentos que estão relacionados a formação de inibidores são geralmente de natureza química ou físico-química. Os exemplos mais comuns desse pré-tratamentos são: água quente, explosão de vapor e pré-tratamentos com ácidos diluídos. Os efeitos resultantes da

inibição causada por tais agentes são notados em cenários em que o aumento da biomassa tratada em uma “lama de hidrólise” causa diminuição na conversão da celulose, mesmo quando as taxas de enzima por celulose continuam constante (KIM *et al.*, 2011).

O estudo realizado por Kim *et al.* em 2011 indicou dentre os compostos mencionados os de maior ação inibitória foram os compostos fenólicos. Cargas de enzimas na faixa de 1 a 25 mg proteína/glucana causaram uma queda pela metade nas taxas reacionais de hidrólise e na extensão da reação em si.

Contudo, o estudo testou a remoção dos compostos fenólicos via um procedimento utilizado na extração de tanino, que foi idealizado por Makkar, em 2003. Uma vez realizada a remoção dos compostos fenólicos presentes, a atividade das enzimas se mostrou otimizada, levando a taxa de hidrólise a 100%. Dessa forma, uma vez conseguindo realizar essa remoção de forma eficiente ao longo do processo, será possível diminuir a carga de enzima utilizada e por conseguinte diminuir os custos com esse reagente/catalisador (KIM *et al.* 2011).

3.3 HIDRÓLISE

Estudos mostram alguns dos maiores gargalos na produção do etanol 2G é referente a etapa de hidrólise, principalmente no que tange ao baixo rendimento da reação e a dificuldade de *scale up*. Alice Medeiros Lima, engenheira química do Embrapa publicou um estudo em 2011 afirmando que do ponto de vista técnico econômico do processo os principais desafios encontrados são:

- a) aumentar a eficiência do pré-tratamento físico-químico;
- b) desenvolver um sistema de reator capaz de contornar as inibições, reter as enzimas e o substrato em suspensão (hidrólise enzimática do bagaço);
- c) encontrar/ modificar um microrganismo capaz de transformar as pentoses do bagaço em etanol em escala comercial.

Como pode se observar, o pré-tratamento acaba possuindo grande impacto na etapa de Hidrólise em si. Caso ocorra formação de inibidores na etapa anterior a esta, o rendimento da reação de hidrolise será prejudicado, possuindo impactos negativos nas suas taxas de conversão de produto (LIMA, 2011).

Ao se explorar ainda mais a influência da formação de inibidores na etapa de hidrólise, se faz importante destacar a barreira tecnológica como um grande impeditivo. A necessidade de se desenvolver um reator, o qual garanta condições reacionais que consigam minimizar a ação dos inibidores, é outro grande desafio neste processo (LIMA, 2011).

Nessa linha, o trabalho de Quiroga, em 2009 elucida os principais fatores analisados no design de um reator contínuo para hidrólise enzimática na produção de Bioetanol como: a cinética, o padrão de contato sólido-líquido, o comportamento fluidodinâmico da lama durante a hidrólise, configurações alternativas de reatores contínuos, e estratégias de operação contínua com relação ao substrato e a enzima. Destaca-se ainda que alternativas como a alimentação distribuída de substrato, o incremento de um reator com agitação e reutilização de enzimas por recirculação ou re-adsorção, podem ter impactos positivos na conversão final (QUIROGA, 2009).

Sob o aspecto econômico, outro desafio importante é o escalonamento do processo. Nesse sentido, vale ressaltar sobretudo o volume de enzima empregado, que pode chegar a representar de 30 a 40% do custo de produção do E2G, dependendo da tecnologia. O custo com enzimas no processo de hidrólise enzimática ainda é alto e para a produção de grandes volumes de etanol se faz necessário igualmente grandes quantidades de enzimas, o que dificultava até então o *scale up* do processo (LIMA, 2011; UDOP, 2020).

Outro grande motivo pelo qual as enzimas utilizadas eram desvantajosas sob a ótica de custos, era pelo fato das usinas de etanol de segunda geração brasileiras (Raízen e GranBio) usarem esses insumos importados. O preço de aquisição das enzimas alimentadas nos processos de E2G da GranBio e Raízen varia de 4 a 10 dólares o quilo. Toda via, nos últimos anos, cientistas do Embrapa começaram a desenvolver enzimas nacionais de alto desempenho, podendo ser encontradas a valores em torno de 3 dólares o quilo. Além disso, estudos indicam que esse novo produto nacional pode ocasionar redução de custo de até 50 MM de reais por ano em uma planta de E2G. Dessa forma, é tendência é que esse reagente deixe de ser enxergado como uma barreira econômica do processo (UDOP, 2020; EMBRAPA, 2020).

3.4 FERMENTAÇÃO

A etapa de fermentação é uma das principais etapas do processo, pois é a etapa em que se obtém a os produtos finais, dentre os quais se encontra o produto de interesse comercial. Hoje, as barreiras que impedem a obtenção de melhores taxas de conversão de açúcar em glicose são sobretudo os tipos de enzimas e leveduras utilizadas, as quais não atingem a produtividade adequada nas condições reacionais, assim como o desenho do processo que impede se equacionar um uso de matéria mais inteligente (GONÇALVES, 2011).

O primeiro ponto é encontrar um microrganismo que consiga converter as pentoses do bagaço em etanol, em escala comercial. Os microrganismos hoje utilizados têm grande

dificuldade de se manter estáveis em operações de fermentação em fermentadores industriais. Além disso, a engenharia genética deve conseguir aumentar a tolerância/resistência enzimas e leveduras contra a ação de inibidores, os quais impossibilitam resultados melhores nessa etapa (MARGEOT, 2009).

Outro fator crítico é o desenho do processo em si. O processo pode ser configurado de 2 formas, realizando a hidrólise de maneira simultânea a fermentação (SSF) e com hidrólise realizada em separado (SHF). Sob a ótica da fermentação em específico, o SHF consegue prover as condições ótimas de operação, possibilitando que a enzima consiga ter uma performance melhorada na fermentação. Todavia, conforme se dá o avanço da reação, ocorre a formação de produtos inibidores, causando diminuições nas taxas de conversão. Sob esse aspecto, empregar a configuração SSF é mais vantajoso, uma vez que permite evitar a formação de tais produtos (MARGEOT, 2009).

Apesar de cada método possuir vantagens frente ao outro nos mais variados aspectos, hoje o mercado tende a optar por rotas utilizando SSF. Isso se dá principalmente em razão de se conseguir atingir maior produtividade. Os tempos de residência em processos configurados com SSF são claramente inferiores ao SHF (VALLES, 2020).

Portanto, é possível concluir que hoje vencer as barreiras que impedem a obtenção de melhores taxas de conversão do açúcar em glicose significa desenvolvimento genético de enzimas e leveduras mais eficientes, assim como um desenho de processo que proporcione uma maior integração energética e gestão inteligente de insumos (MARGEOT, 2009).

4 AS NOVAS TECNOLOGIAS VERDES DE PRÉ-TRATAMENTO

4.1 MICRO-ONDAS (MHP)

Em 1949, Percy L. Spencer destinou as frequências eletromagnéticas de radiação para realizar o aquecimento de materiais dielétricos. Daí em diante, tal método teve o seu uso difundido para fins de aquecimento e aplicação sobretudo em alimentos, o qual é observado até os dias de hoje (HALDAR, PURKAIT; 2021). O aquecimento via micro-ondas se dá basicamente a partir da interação entre a radiação de micro-ondas com o objeto em si. Esse aquecimento gerado pela radiação micro-ondas vai depender exclusivamente das características do campo eletromagnético e das propriedades do próprio material que está sendo aquecido (SUN *et al.* 2016).

Até hoje observa-se que a aplicação industrial dessa tecnologia se limita a descongelamento de comidas e processos de extração de óleos, devido principalmente ao fato de não se ter conseguido realizar um “*Scale Up*” dos projetos piloto que fosse economicamente viável. Reatores com aquecimento via micro-ondas (MHP), em geral, possuem custos muito altos. Apesar disso, nota-se que trazer conceitos de MHP para dentro de processos na área de biorrefino aplicados a biomassa lignocelulósica ainda se mostra uma ideia nova e promissora, podendo trazer grandes ganhos sobre uma diversidade de aspectos (HALDAR, PURKAIT; 2021).

O primeiro ponto a se destacar é que a abordagem de um pré-tratamento utilizando micro-ondas não há problemas ligados à geração de resíduos, sendo considerada uma técnica “*environment-friendly*”. Além disso, essa nova tecnologia traz uma série de vantagens associadas, tais como: reação sem contato, aquecimento volumétrico, menor tempo de reação, necessidade mínima de solvente, número limitado de reações secundárias, não necessita de variações complexas dos parâmetros de reação (BUNDHOO, 2018; ZAKER *et al.* 2019).

Apesar dessas vantagens observadas, a conversão da biomassa lignocelulósica em produtos de valor agregado via micro-ondas, só ganha relevância quando utilizada de forma integrada a outras técnicas já existentes. Isso se dá principalmente ao fato dela sozinha ainda atingir rendimentos glicosídicos muito baixos. Sob esse aspecto, existem diversos estudos abordando os ganhos relativos à tecnologia de micro-ondas associada a uma diversidade de outros pré-tratamentos. Estudos estes que exploraram o tema com profundidade, estendendo sua abordagem a diferentes tipos de matérias-primas lignocelulósicas (HALDAR, PURKAIT; 2021).

No caso do bagaço da cana, o estudo de Aguilar-Reynosa em 2017 levantou os resultados de experimentos realizados com ácido diluído associado a MHP, buscando avaliar o impacto na composição da matéria-prima. Tal estudo indicou com clareza que o pré-tratamento causa uma redução substancial na porcentagem de hemicelulose do bagaço, uma vez adotada as condições de aquecimento corretas. Em contrapartida, a proporção de lignina e celulose sofreram aumentos, mesmo que em menores quantidades, o que acaba por contrabalancear a vantagem anteriormente mencionada. Dessa forma, ainda é necessário testes, os quais visem atingir resultados mais eficientes, por meio de alterações nas variáveis do processo. Na Tabela 5 é possível visualizar os resultados do experimento de Aguilar-Reynosa (AGUILAR-REYNOSA, 2017).

Tabela 5 – Resultados dos Experimentos de MHP combinado com Ácido Diluído.

Condições Reacionais Ótimas do Pré-tratamento	Condições do MHP	Matéria-prima e Tamanho de Partícula	Composição do Matéria Virgem	Composição da matéria pós pré-tratamento
10 g de biomassa com 200 ml de solução de ácido sulfúrico diluído a 0,2 M	A menos de 900 W, 190 °C, por 5 min	Bagaço de Cana (0,42 mm)	C:52,45%; H:25,97%; L:12,72%	C:67,31%; H:0,80%; L:15,67%
10 g de biomassa com 100 ml de solução de ácido sulfúrico diluído a 0,005 M	900 W, 180 °C, por 30 min	Bagaço de Cana (0,42 mm)	C:48,45%; H:29,92%; L:17,12%	C:59,66%; H:3,84%; L:23,72%

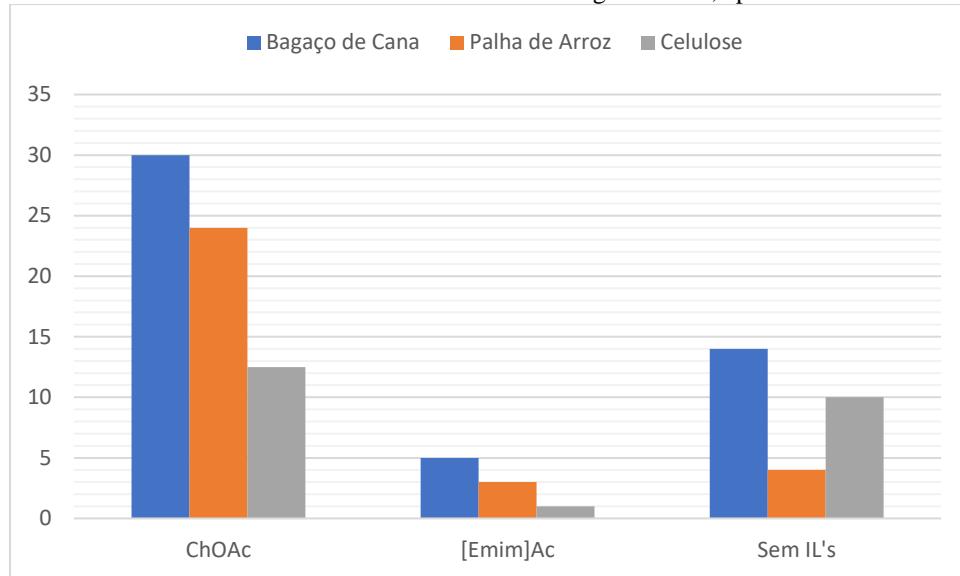
Fonte: Aguilar-Reynosa (2017).

Outro estudo que trouxe resultados relevantes foi o de Sakdaronnarong em 2017, o qual procedeu um pré-tratamento de micro-ondas integrado ao pré-tratamento de líquidos iônicos com catalise sólida. Ele realizou variações nas condições reacionais a fim de se avaliar a influência de diferentes variáveis no processo. Foram testados níveis de potência de 150, 300 e 400 W, nos tempos de reação de 4,7 e 10 minutos. Assim, ele conseguiu encontrar condições ótimas de tempo de residência e potência de aquecimento para um processo com a referida configuração.

Ao pré-tratar a matéria-prima com potência de aquecimento de 300 W, durante 10 minutos, utilizando como líquido iônico (IL) acetato de colina (ChOAc), o experimento indicou que a biomassa dissolvida obteve um rendimento na glicose produzida (via reação enzimática) na faixa de 30%. Esse resultado foi bem positivo se comparado a outros obtidos nesse mesmo experimento para diferentes biomassas (Celulose e Palha de Arroz), diferentes líquidos iônicos (ChOAc e com [Emim]Ac) ou até mesmo na ausência deles. Na Figura 14 é possível analisar

os rendimentos glicosídicos atingidos em cada uma dessas condições (SAKDARONNARONG; 2017).

Figura 14 – Efeito dos ILs combinados com MHP no rendimento glicosídico, aplicado em diferentes biomassas.



Fonte: Sakdaronnarong (2017).

Por ser uma tecnologia com baixo nível de maturidade tecnológica, ainda existem muitos ajustes a serem feitos de modo a possibilitar um *scale up* eficiente. Nesse sentido, os principais desafios são: matéria-prima, instrumentação e custos. O primeiro está associado às propriedades dielétricas das biomassas lignocelulósicas e dos solventes. É extremamente necessário aprimorar os conhecimentos acerca dessa área, para que assim seja possível construir um processo nas condições ótimas de operação e obter maiores rendimentos no produto final (AGUILAR-REYNOSA, 2017).

O segundo desafio está ligado a tecnologia dos reatores empregados no processo. Os atualmente utilizados não conseguem operar com grandes cargas e a alta pressão, obtendo os resultados desejados. Além disso, eles também não conseguem promover um aquecimento homogêneo do seu conteúdo, causando a formação de “hot spots” os quais tem como consequência degradação indesejada de reagentes e produtos. Sob esse aspecto, nota-se a necessidade de desenvolver reatores com tecnologias que possibilitem contornar tais problemas, por meio de uma incidência mais distribuída e homogeneia da radiação, além de um controle mais acurado da densidade do seu conteúdo. (AGUILAR-REYNOSA, 2017).

Por último, tem a questão da energia. O aquecimento via MHP ainda vem acompanhado de um alto consumo de energia. Com isso, os custos do processo de produção de bioetanol como

um todo, são aumentados. Portanto, vencer esse obstáculo, passa pelo desenvolvimento de um desenho de processo mais integrado do ponto de vista energético, em que seria possível promover uma melhor reutilização da energia perdida na forma de calor (AGUILAR-REYNOSA, 2017).

4.2 TRATAMENTO COM SOLVENTES EUTÉTICOS (DES)

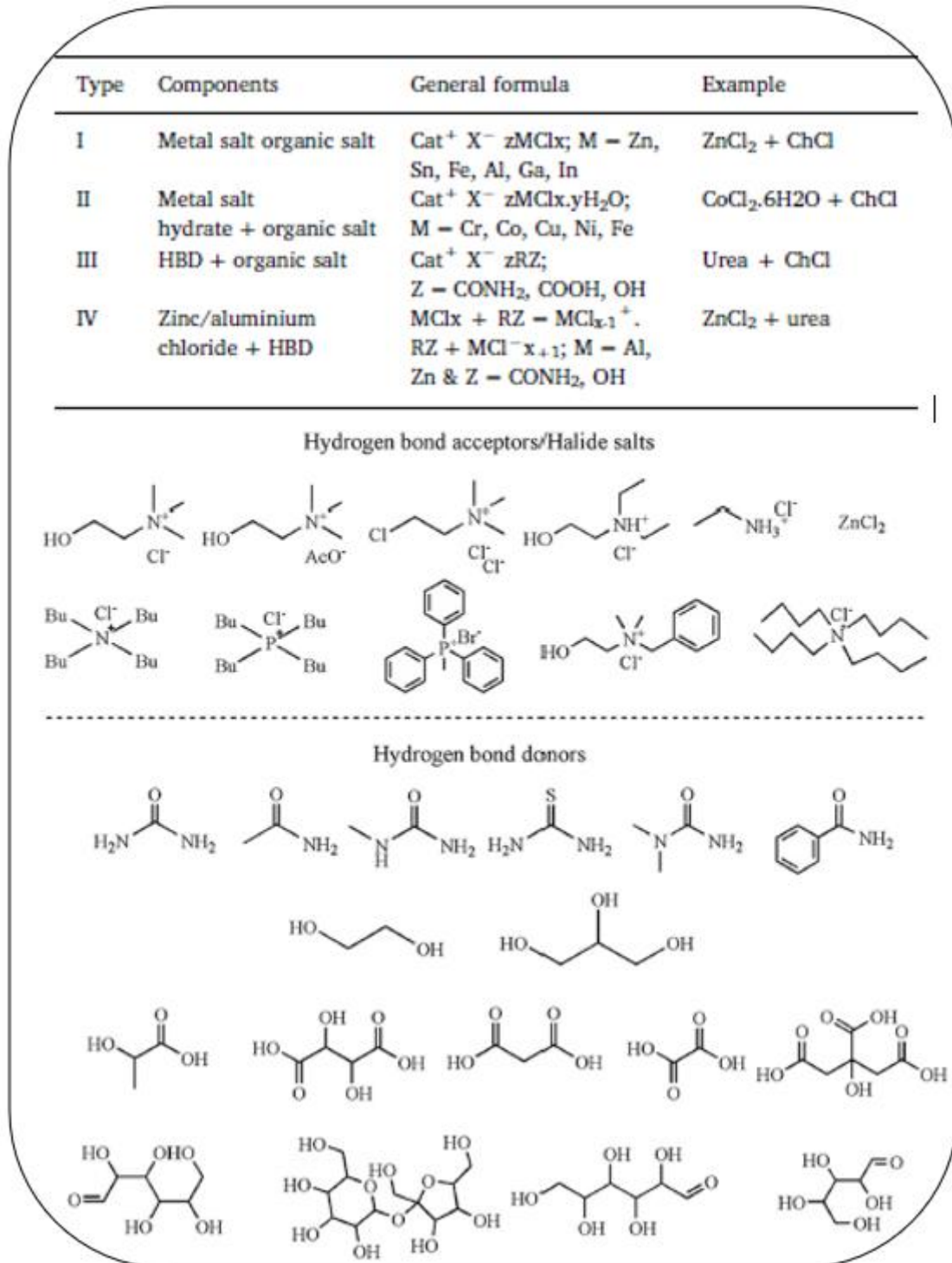
Em 2012, pela primeira vez María Francisco e colegas publicaram um estudo utilizando solventes eutéticos e suas propriedades com o intuito do fracionamento de biomassa lignocelulósica. Na época, os ditos solventes eutéticos haviam sido recém-descobertos (2003) e ainda eram objeto de estudo para possíveis aplicações em uma diversidade de novas áreas. Dentre estas, estão: eletroquímica, combustíveis fósseis, fermentação, bioquímica industrial, farmacêuticos e alimentos (HALDAR, PURKAIT; 2021).

Nos últimos anos, essa tecnologia vem despertando cada vez mais interesse comercial, fazendo com que tais estudos e publicações venham crescendo exponencialmente. A atenção que os solventes eutéticos vem atraindo, sobretudo na área de processamento de biomassa, se deve a alguns aspectos específicos. Tais solventes apresentam uma alternativa fácil de ser sintetizada, estável e competitiva sob a ótica de custos quando comparada a outros pré-tratamentos. Além desses fatores, é uma tecnologia verde, sem geração de resíduos e provinda de fontes naturais e renováveis (SATLEWAL *et al.*, 2018).

Os solventes Eutéticos são misturas homogêneas contendo dois diferentes constituintes a determinadas proporções. Estes constituintes devem obrigatoriamente ser compostos por um acceptor de ligação de hidrogênio (HBA) e um doador de ligação de hidrogênio (HBD). Essa combinação da origem a pares iônicos não simétricos, com baixa energia de rede e por conseguinte, baixos pontos de fusão (SATLEWAL *et al.*, 2018).

Com a mistura dessas duas espécies iônicas é possível sintetizar uma grande variação de misturas eutéticas, o que tornou coerente começar a classificar essas espécies em diferentes tipos. Sendo assim, os solventes eutéticos passaram a ser classificados da seguinte forma: Sal de metal e sal orgânico; Sal hidratado de metal + Sal orgânico; HBD+ Sal orgânico; Cloreto de Zinco/Alumínio + HBD. Na Figura 15 é possível observar alguns exemplos de HBAs e HBDs, tais como suas devidas classificações por tipo (SATLEWAL *et al.*, 2018).

Figura 15 – Classificação DES.



Fonte: Satlewal *et al.* (2018).

O tipo 1 possui aplicações limitadas nos processos destinados a processamento de biomassa lignocelulósica, devido a alto ponto de fusão dos metais não hidratados. Já o tipo 2 é mais apropriado a processos em escala industrial, uma vez que os haletos de metais hidratados proporcionam grande ganhos em custo (SMITH *et al.* 2014). O tipo 3, todavia, são as espécies que têm sido maior objeto de atenção no ramo de P&D, devido a algumas vantagens: possui

sua síntese relativamente simples, não é reativo em água, é biodegradável, possuindo um processo eficiente e com baixos custos. Por último, o tipo 4 que faz uso de metais de transição combinados com ureia para formar as misturas eutéticas (LOOW *et al.* 2017; SMITH *et al.* 2014).

De forma geral, pode-se notar que os DES aplicados a processamento de biomassa lignocelulósica são ainda uma tecnologia jovem, a qual possui inúmeros desafios e oportunidades a serem exploradas no horizonte dos próximos anos.

No que diz respeito aos desafios, vale destacar a eficiência na solubilização da biomassa que por um lado faz a digestão eficiente de lignina, porém obtém resultados ruins para a celulose e hemicelulose. Além disso, em relação a suas características físico-químicas, pode-se destacar sobretudo a viscosidade que ainda é muito alta. Esse fator atrapalha a interação do solvente com a biomassa, tendo impactos negativos na eficiência do pré-tratamento (HALDAR, PURKAIT; 2021).

Em termos de oportunidade nesse novo processo, observa-se diferentes categorias de DES emergindo e aumentando a eficiência do processamento do bagaço e palha de cana. Tais tecnologias visam melhorar os resultados dos pré-tratamentos existentes no que diz respeito a remoção de lignina, celulose e hemicelulose. A exemplo destas iniciativas, tem-se (HALDAR, PURKAIT; 2021):

- a) Zhang em 2016: atingindo um rendimento de glucose de 96,4% fazendo uso de ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos e álcoois em conjunto com cloreto de colina (ZHANG *et al.* 2016).;
- b) Tian em 2018: obtendo rendimentos de glucose e xilose de respectivamente 102% e 98,7%, provando por meio do uso de ácido sulfúrico a influência positiva de ácidos na reatividade da biomassa, em tratamento DES; (TIAN *et al.* 2020)
- c) Por último, Loow em 2018 que aumentou em 25% o rendimento de xilose, aplicando solventes alcalinos no pré-tratamento DES utilizando cloreto de colina-ureia (LOOW *et al.* 2018).

Portanto, de forma geral, percebe-se a necessidade de desenvolver solventes com baixa viscosidade e alta estabilidade térmica para se conseguir chegar a uma aplicabilidade industrial mais ampla desta tecnologia. Em contrapartida, segundo Satlewal *et al.* (2018), os solventes eutéticos são espécies de fácil reciclo e manutenção da atividade catalítica. Dessa forma, estudos de viabilidade técnico-econômicos necessitam ser desenvolvidos para validar a aplicação desta tecnologia em escala industrial, consolidando-a como um processo viável comercialmente.

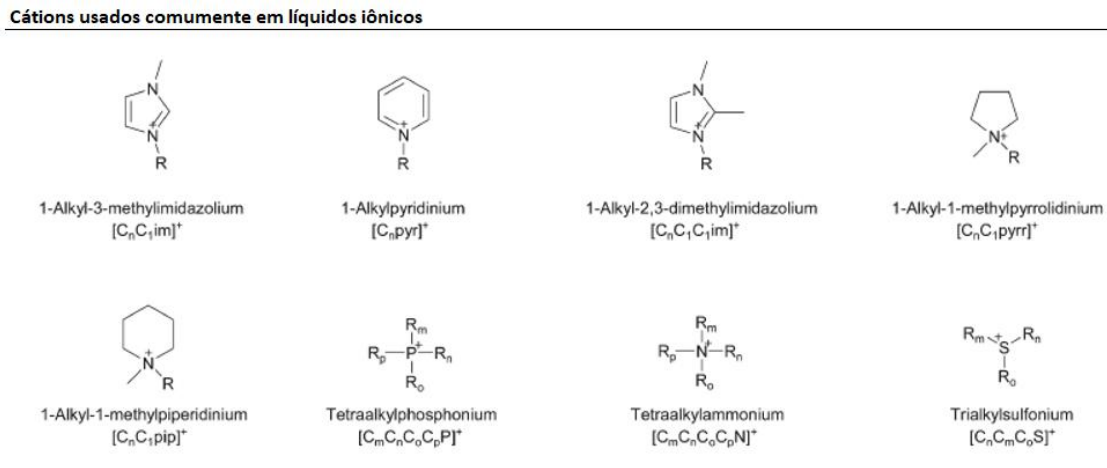
4.3 LÍQUIDOS IÔNICOS (LIS)QUASE

Os líquidos iônicos foram descobertos no início dos anos 1990 e chamaram atenção por uma série de propriedades físico-químicas e biológicas interessantes a serem exploradas em processos industriais verdes. Nesse sentido, estudos testaram sua aplicação em uma diversidade de áreas, dentre as quais pode-se destacar o processamento de biomassa lignocelulósica (BRANDT, 2013).

Os líquidos iônicos são compostos iônicos com ponto de fusão até 100°C, podendo ser observados no estado líquido em temperatura ambiente. Eles se diferenciam dos comumente chamados sais fundidos, por possuírem baixa viscosidade nestas condições (MENDES, 2014). Uma característica interessante, inerente a essa espécie, é que podem ser apresentados em uma grande variedade de estruturas, sendo por isso conhecidos como “*designers solvents*” (SILVA, 2004).

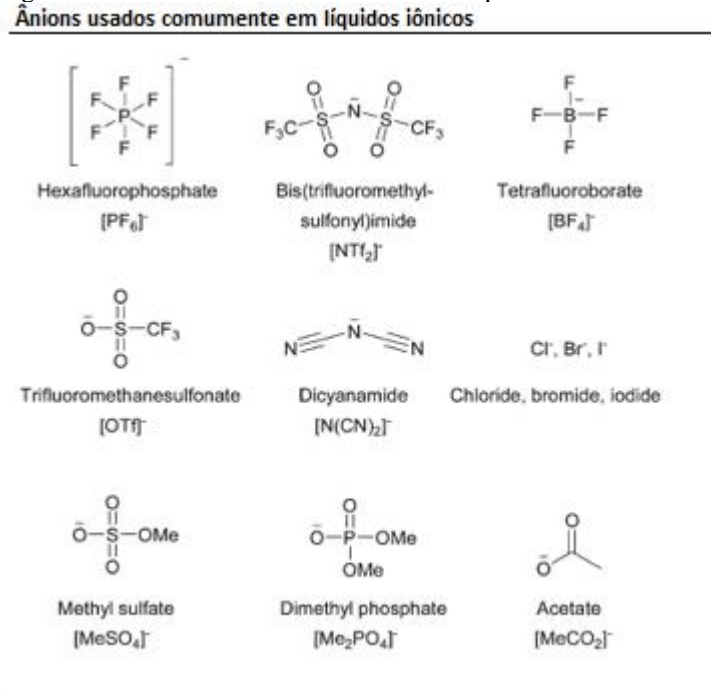
Os LIs são soluções compostas por espécies catiônicas e aniônicas de diversos tipos. Os cátions que são usualmente aplicados nessas misturas são íons orgânicos de amônia quaternários, aromáticos ou alifáticos. Também são usados cátions fosfóricos alquilados e cátions sulfônicos. Pela parte das espécies aniônicas se observa o uso de compostos tanto orgânicos quanto inorgânicos com exceção de ânions haleto. Mais recentemente tem-se explorado o uso de espécies aniônicas não halogenadas, as quais possuem menores custos e geram passivos ambientais de menor toxicidade. Nas Figuras 16 e 17 é possível observar alguns cátions e alguns ânions, utilizados atualmente nestes processos (BRANDT, 2013).

Figura 16 – Cátions comumente usados em líquidos Iônicos.



Fonte: Brandt (2013).

Figura 17 – Ânions comumente usados em líquidos Iônicos.



Fonte: Brandt (2013).

Dentro dos laboratórios foi possível observar que líquidos iônicos possuíam resultados interessantes, sobretudo em ensaios de dissolução e remoção de celulose e lignina em biomassa lignocelulósica. Dessa forma, se começou a notar que tais espécies poderiam ser empregadas em pré-tratamentos de matéria-primas, trazendo ganhos interessantes aos processos de biorrefino em escala industrial (BRANDT, 2013).

A dissolução e processamento de biomassa lignocelulósica é fruto de grande interesse comercial, sobretudo para a produção de biocombustíveis, tais como o etanol. Um dos grandes desafios desse processo, é o fato de existirem um número limitado de solventes aptos a dissolverem as fibras poliméricas cristalinas, presentes na biomassa. Nesse sentido, nota-se que a maior vantagem que líquidos iônicos proporcionariam em relação a outros pré-tratamentos é sua capacidade de descristalinização da porção celulósica (BRANDT, 2013).

Estudos indicam que a solubilidade da celulose em líquidos iônicos pode chegar de 5 a 20% em peso, dependendo do líquido iônico empregado. A escolha do ânion vai ser determinante para o processo. Ânions básicos com ligações de hidrogênio vão fornecer maior eficiência solubilização da biomassa. Ainda, outra característica que traz grande vantagem e vale igualmente ser destacada é a capacidade de recuperação de celulose. Esse é outro fator que pode trazer ganhos em termos de rendimento ao processo industrial e ganhos em custo (BRANDT, 2013).

A lignina, por sua vez, pode apresentar solubilidades desde 30% a ser de fato insolúvel em líquidos iônicos. Diferente da celulose, ela não vai ser tão sensível a escolha do ânion, desempenhando papel de solvente com eficiência em ânions contendo ligações de hidrogênio desde moderadas a fortes. Todavia, o que vai ser determinante no processo de dissolução é a temperatura. Quanto maior a temperatura, maior a solubilidade da lignina em líquidos iônicos (BRANDT, 2013).

Analisando a biomassa lignocelulósica como unidade, temos outro fator preponderante na análise de *scale up* de pré-tratamentos utilizando líquidos iônicos. Ensaio laboratoriais indicam que a dissolução de biomassa lignocelulósica acaba por geral inevitavelmente resíduos sólidos. Quando se olha para o processo em escala industrial, acaba se tornando necessário a adição de uma etapa mecânica de moagem, o que deixa o processo inviável do ponto de vista de custos (BRANDT, 2013).

De forma geral os resultados levantados no estudo de BRANDT, conseguem trazer uma visão mais ampla sobre a eficiência dos líquidos iônicos atuando em pré-tratamentos de matéria-prima lignocelulósica. Na Tabela 6 é possível enxergar o desempenho dessas espécies na remoção de lignina e hemicelulose; o impacto em termos de rendimento na produção de açúcares fermentáveis e a capacidade de recuperação de matéria-prima pré-tratada, todas essas em experimentos realizados com bagaço de cana (BRANDT, 2013).

Tabela 6 – Resultados do Pré-Tratamento com LI aplicado a Bagaço de Cana.

Experi- mento	Tempera- tura (°C)	Tempo (min)	Remoção de lignina (%)	Remoção de hemi- celulose (%)	Líquido iônico utilizado	Rendi- mento de Glicose (%)	Solvente de precipi- tação	Quantidade de precipitado recuperado (%)
1	165	10	34	NM	[C ₂ C ₁ im][MeCO ₂]	NM	NM	NM
2	125	120	26	88	[C ₄ C ₁ im][MeSO ₄] (7% H ₂ SO ₄)	NM	NM	NM
3	125	120	NM	NM	[C ₄ C ₁ im][MeSO ₄] (7% H ₂ SO ₄)	77%	NM	
4.1	190	30	NM	NM	[C ₂ C ₁ im][ABS]	NM	Água, pH 2	67
4.2	190	60	NM	NM	NM	NM	Água, pH 2	97
4.3	190	90	NM	NM	NM	NM	Água, pH 2	118

Fonte: Brandt (2013).

Legenda: NM: não medido.

De forma geral, é possível notar que os líquidos iônicos se mostram altamente eficientes na extração de lignina, redução da cristalinidade da celulose, aumento da digestão enzimática, sobre condições reacionais moderadas. Entretanto, o fator crítico que impede levar essa

processos da escala piloto a indústria são os elevados custos, incompatibilidade entre enzimas e microrganismos e desafios na etapa de reciclo (BRANDT, 2013).

O primeiro estudo técnico econômico envolvendo essa tecnologia indicou que os obstáculos a serem enfrentados ordem de importância:

1. preço do líquido iônico como insumo do processo;
2. carregamento de biomassa;
3. taxa de reciclo;
4. capacidade do mercado de absorver a venda de lignina e produto final.

Tais fatores irão na devida ordem impactar de forma direta os custos do processo como um todo. Dessa maneira encontrar soluções para esses desafios, ainda é a principal questão para conseguir tornar o processo viável do ponto de vista técnico econômico (BRANDT, 2013).

5 METODOLOGIA: ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE LIS E PRÉ TRATAMENTO ÁCIDO

A produção de biocombustíveis é uma das principais alternativas para a transição de uma economia baseada em matrizes fósseis para uma economia sustentável de fato. Para isso, se faz de suma importância o desenvolvimento de tecnologias de pré-tratamento eficientes, aplicáveis a matérias-primas lignocelulósicas. Tais iniciativas devem ter em vista viabilizar o conceito de biorrefinarias na prática, produzindo os mais diversos tipos de produtos de origem natural com valor agregado. No âmbito dos pré-tratamentos, a tecnologia empregando líquidos iônicos é tida hoje com uma das mais promissoras em termos de pré-tratamentos, remoção de lignina e hemicelulose (ANTUNES *et al*, 2019).

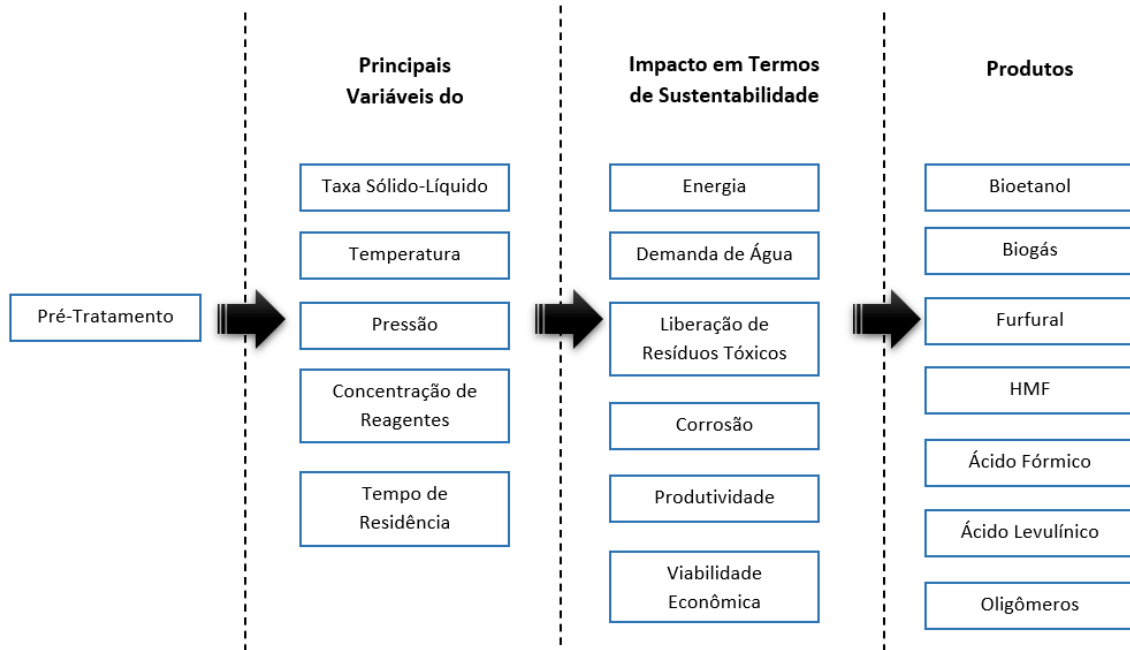
Portanto, esse tópico terá como objetivo abordar os ganhos trazidos por tal tecnologia, comparando-a a técnica mais utilizada para a quebra e dissolução de matrizes lignocelulósicas, o pré-tratamento ácido (SOLARTE-TORO *et al.*, 2019). Essa análise comparativa irá construir uma discussão, tendo como foco três principais abordagens:

- a) ambiental: as diferenças em termos de produção de passivos ambientais, energia, utilização inteligente de recursos, desperdícios de utilidades e insumos do processo em geral;
- b) econômica: uma visão geral do investimento necessário em projetos envolvendo as duas tecnologias, analisando principalmente o impacto em CAPEX e OPEX proporcionado pelas suas diferenças;
- c) tecnológica: os principais desafios que cada uma delas enfrenta para elevar seus respectivos níveis de competitividade no mercado, ou até tornar viável os processos que não saíram da escala piloto.

5.1 SOB A ÓTICA AMBIENTAL

Os pré-tratamentos tradicionais, em geral, trazem alguns problemas associados ao meio ambiente, principalmente no que diz respeito à utilização de energia, de utilidades (tendo como água como principal), emissão de carbono e a produção de passivos ambientais. Nesse sentido, é válido trazer a análise dos ganhos que novas tecnologias, tais como aquelas empregando líquidos iônicos proporcionam nesses aspectos. Na Figura 18 é possível observar uma visão geral do processo de pré-tratamento de matérias-primas lignocelulósicas, destacando as principais variáveis, produtos e impacto desse processo em termos de sustentabilidade.

Figura 18 – Visão Geral do Pré-Tratamento: Variáveis, Impactos e Produtos.



Fonte: Adaptado de SOLARTE-TORO *et al.* (2019)

5.1.1 Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos são espécies que apresentam uma serie características interessantes do ponto de vista de processos verdes, como já tratado anteriormente, dentre as quais estão: capacidade de reciclagem, estabilidade química, não inflamável, não volátil, estabilidade térmica e capacidade de dissolver solutos de diferentes polaridades.

Do ponto de vista de uso inteligente de recursos do processo, temos a vantagem da facilidade de reciclo de solvente como um dos principais pontos positivos. Estudos de Shill *et al.* utilizando sais com propriedades específicas na recuperação de acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMIM Ac) demonstraram um potencial de reutilização em torno de 5 vezes, sem apresentar perda substancial no rendimento glicosídico da reação. Ainda, a baixa volatilidade e boa solubilização da lignina por parte do anti-solvente proporcionam uma remoção de lignina facilitada durante o processo de recuperação do líquido iônico.

Entretanto, alguns destes líquidos iônicos apresentam certo nível de toxicidade, o que poderia causar dificuldades de equacionamento de tais resíduos, principalmente no que diz respeito a sua gestão e tratamento. A exemplo disso tem-se principalmente os compostos constituídos por ânions halogenados gerando aumentos no nível de toxicidade nas correntes de saída do pré-tratamento.

Nesse sentido, a tendencia que vem pivotando as novas diretrizes desta essa tecnologia é a escolha de líquidos iônicos constituídos por ânions não halogenados, visando a redução de produtos tóxicos além disso, um processo mais viável do ponto de vista econômico, uma vez que pares iônicos não halogenados geralmente possuem preços de aquisição menores.

Sob a ótica ambiental mais ampla, visando analisar as métricas “verdes” de processos industriais como um todo, será realizada uma análise, fazendo uso de uma ferramenta de chamada Eco – Footprint, desenvolvida no estudo de Lucie Leseurre, Cécilia Merea, Sébastien Duprat de Paule and Alain Pinchart, em 2014. Essa ferramenta foi escolhida principalmente pela abrangência do seu escopo, conseguindo parametrizar em escala numérica uma série de dados chaves sobre impactos ambientais de processos industriais. Essa metodologia vai buscar, por meio de 10 indicadores, avaliar a severidade do impacto ambiental de um determinado processo industrial (LESEURRE *et al.*2014).

Para cada um desses indicadores é utilizado uma escala de 1 a 4 que visa mensurar a severidade do impacto causado. Nesse sentido, tem-se 1 caracterizado como um impacto irrelevante e 4 como impacto severo. Os seguintes indicadores são listados a seguir (LESEURRE *et al.*2014):

- a) consumo de água (H₂O): Impacto em termos de consumo de água no processo como é possível observar na Tabela 7;
- b) origem geográfica da matéria-prima (IL): os impactos em termos de transporte de matéria-prima entre sites e plantas do processo;
- c) valorização de Resíduos Aquosos(eFA): Avalia o impacto gerado pela possibilidade de tratamento biológico dos resíduos aquosos, visando sua reutilização. Também é possível observar a escala utilizada para esse indicador na Tabela 7;
- d) valorização de Solventes Orgânicos usados (sIOS): Impacto em termos de reciclo de solventes usados no processo, como é possível observar na Tabela 7;
- e) “Carbon FootPrint” do processo (eC): Serve para determinar o consumo global de energia de uma planta de produção ao longo de um ano expressos na forma de uma “Carbon FootPrint”. Dados relativos ao uso de energia e emissões de carbono são levados em consideração (eletricidade, vapor, combustível, refrigeração de líquidos etc.) e convertidos em equivalentes de CO₂ por meio fatores de emissão;
- f) origem das matérias-primas renováveis (rMP): é um indicador de teórico que dá uma ideia quantitativa da parcela de reagentes e solventes provindos de fontes renováveis. É possível entender como é pensada a escala desse indicador na Figura 19;

- g) e-factor (eF): Uma das mais famosas métricas para processo verdes, que dá uma ideia da quantidade de resíduos gerados para cada 1kg de produto de interesse produzido;
- h) (eVS): Eficiência do processo, relacionando variáveis tais como: número de etapas, tempo de residência, consumo de reagentes e solventes. Todos esses com a produção do produto de interesse.

Tabela 7 – Indicadores Eco-FootPrint.

Escala Eco-FootPrint	Consumo de Agua por kg de Produto (L/kg)	Indicador eFA	indicador sIOS
1	0 a 2,5	Tratamento biológico total do residuo aquoso	90 < Valorização < 100
2	2,5 a 7,5	Tratamento biológico parcial do residuo aquoso	80 < Valorização < 90
3	7,5 a 20	"Burying" de Resíduos Aquosos	60 < Valorização < 80
4	>20	Ausencia de Valorização	0 < Valorização < 60

Fonte: LESEURRE *et al.* (2014).

Figura 19 – Matriz de Reagentes e Produtos.

		REAGENTES			
		<25%	<50%	>50%	>75%
PRODUTOS	>75%	2	2	1	1
	>50%	3	3	2	1
	<50%	4	3	3	2
	<25%	4	4	3	2

Fonte: LESEURRE *et al.* (2014).

Dessa forma é possível o levantamento de Eco-Footprint realizado por NR Baral e A. Shah publicado em 2016 e ilustrado na Figura 20, indica que com exceção de eVS, eC e eFA, os indicadores verdes possuem baixo impacto ambiental de forma geral. Conclui-se que os desafios ambientais do processo estão relacionados à diminuição da emissão de carbono, aumento da eficiência do processo e recuperação de resíduos aquosos (BARAL; SHAH, 2016).

Figura 20 – Diagrama Eco Footprint para o Processo de LI.

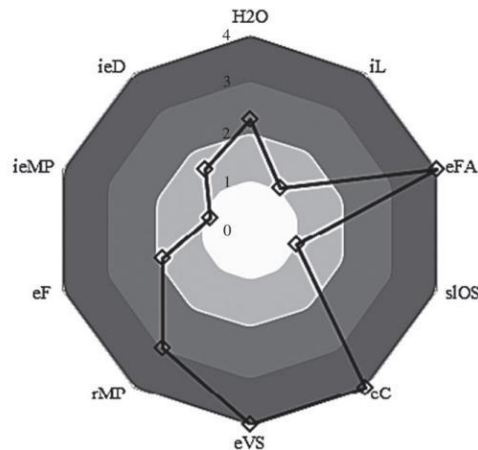


Figure 9. Eco-footprint of IL based sugar production facility with lignocellulosic biomass

Fonte: Baral e Shah (2016).

5.1.2 Ácido

Como já abordado anteriormente, o processo envolvendo ácidos tem como um dos fatores críticos do ponto de vista ambiental a formação de espécies tóxicas, sendo algumas dessas servindo como inibidores da reação de formação de açúcares.

Os compostos tóxicos e inibitórios formados da degradação dos açúcares são, em geral, aldeídos, cetonas e ácidos fenólicos, os quais são considerados não apenas os principais problemas ambientais, mas também um dos principais desafios tecno-econômicos do processo (SOLARTE-TORO *et al.* 2019).

Sendo assim faz se necessário a introdução de etapas visando à desintoxicação ou condicionamento do hidrolisado lignocelulósico, para assim aumentar as taxas de fermentação. Essas etapas consistem em geral em métodos físicos. Os mais comumente usados são evaporação, extração e separação dos compostos inibidores tóxicos, os quais conseguem obter ganhos em certos aspectos ambientais do processo, contudo acabam apresentando perdas em outros. A seguir é possível observar suas respectivas vantagens e desvantagens (SOLARTE-TORO *et al.* 2019):

- a) evaporação: Diminui a quantidade de inibidores voláteis na mistura, mas aumenta a concentração de toxicidade do hidrolisado;
- b) extração via solventes: é outro método com grande eficiência na remoção de compostos tais como ácido acético, furfural, vanilina, coniferil aldeído, ácido 4-

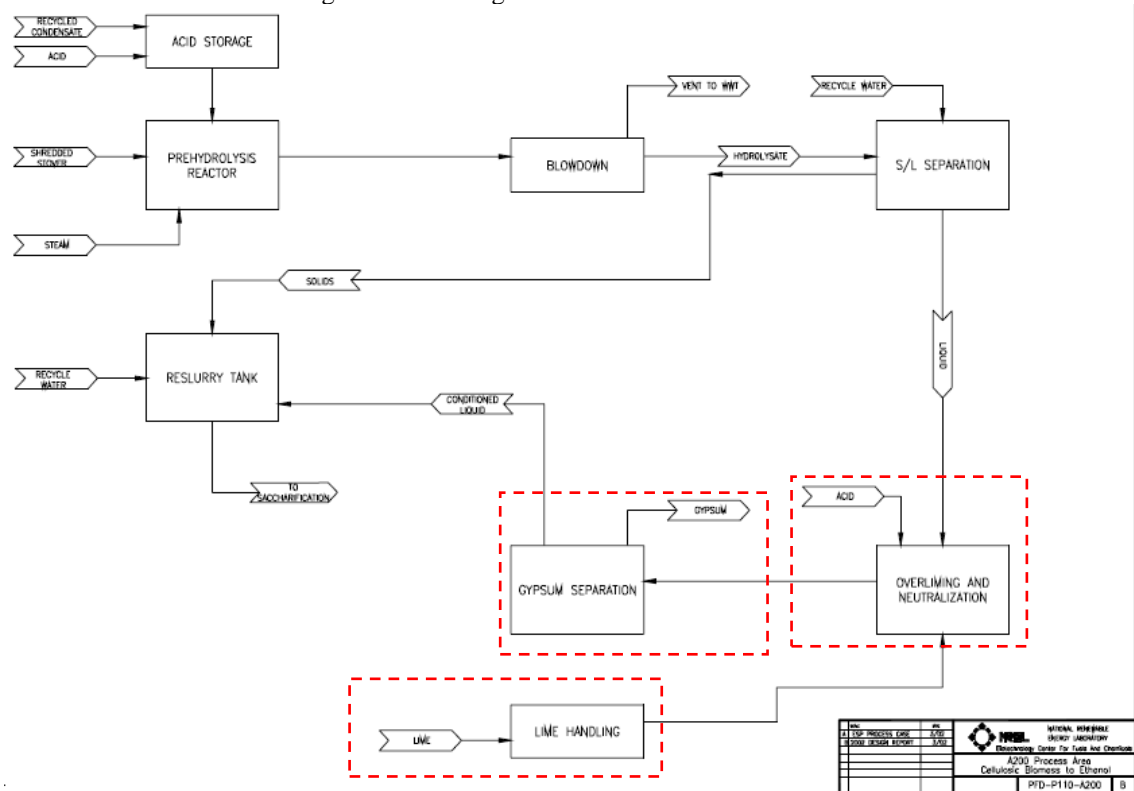
hidroxibenzóico, HMF e ácido levulínico. Em contrapartida, é economicamente inviável, necessitando, ainda a adição de uma etapa de recuperação de solvente;

- c) separação: geralmente realizado via resina de troca iônica que é eficiente na remoção dos inibidores, porém possui altíssimos custos. Além disso, resulta em perdas a partir de 8% no rendimento da produção de açúcares, sendo uma imensa desvantagem frente a outros métodos de desintoxicação.

Outra questão importante é a de adequação do pH necessária nas correntes de saída da etapa de pré-tratamento. Como já se sabe, em meio as reações do processo, ocorre a formação de subprodutos e intermediários de caráter ácido. Com isso, acaba por se fazer necessário a adição de etapas de neutralização da corrente final do pré-tratamento.

Sob esse aspecto, além desta etapa de ajuste de pH gerar custos adicionais, ela acaba podendo gerar novos passivos ambientais a serem equacionados dentro do processo. Em casos nos quais são usados Ca(OH)_2 para neutralização do ácido sulfúrico, por exemplo, é comum a formação de sais como sulfato de cálcio (gesso). Nesse cenário acaba se tornando necessário despesas e gastos com energia adicional para o tratamento e disposição adequada desse gesso formado, dentro do desenho do processo. Na Figura 21 tem-se um exemplo do pré-tratamento ácido utilizando neutralização com Ca(OH)_2 .

Figura 21 – Fluxograma de Pré-Tratamento Ácido.



Fonte: HUMBIRD *et al.* (2011).

No trabalho de Juan Camilo Solarte-Toro *et al.* em 2019 ocorreu o cálculo dos custos, utilizando o software comercial Aspen Process Economic Analyzer v9.0 (Aspen Technology Inc., USA) usando balanços de massa e energia de simulações anteriores. Se for considerada uma alimentação de sólidos de 15%, é possível visualizar na Tabela 8 um levantamento dos valores de: consumo de água, desperdício de corrente líquidos do processo, emissão de CO₂, energia com utilidades para aquecimento e resfriamento de correntes.

É importante pontuar que as condições do estudo foram analisadas para poda de oliveiras como matéria-prima lignocelulósica, obtendo rendimentos na produção de etanol na faixa de 110,83 kg bioetanol/t de matéria-prima. Para o caso do bagaço de cana nessas mesmas condições foram obtidos rendimentos menores, mais especificamente na faixa de 59,26 kg/t matéria-prima.

Tabela 8 – Fatores Ambientais do Pré-Tratamento Ácido.

	Utilização de recursos		Energia	Emissão de CO ₂	
	Consumo de Água(kg/h)	Resíduo Aquoso(kg/h)	Aquecimento + Resfriamento(kW)	Produção de Vapor (kgCO ₂ /h)	Fermentação (kg CO ₂ /h)
Extração	11.559,90	7.650,54	2.148,86	316,08	0,00
Pré-Tratamento	17.074,63	2.854,15	5.833,58	676,67	0,00

Moagem	0,00	0,00	266,07	0,14	0,00
Sacarificação	0,00	0,00	37,16	8,80	0,00
Evaporação	0,00	7.999,73	12.654,45	1.453,11	0,00
Fermentação	0,00	0,00	152,93	0,00	416,00
Destilação	0,00	6.712,88	3.656,26	416,40	0,00
Total	28.634,53	25.217,30	24.749,31	2.871,20	416,00

Fonte: Adaptado de SOLARTE-TORO *et al.* (2019)

5.2 PONTO DE VISTA TÉCNICO-ECONÔMICO

Sob o aspecto técnico-econômico dos pré-tratamentos em questão, a comparação será direcionada a diferenças mais evidentes entre os dois processos. Além disso, a análise se estenderá principalmente aos impactos em termos de despesas de capital (CAPEX) e despesas operacionais (OPEX), da nova tecnologia verde frente a tecnologia tradicional. Para isso, é de suma importância explorar primeiramente a definição desses dois conceitos e suas abrangências.

O CAPEX consiste em montantes investidos em máquinas, equipamentos e instalações da empresa. Para o caso específico de uma usina de etanol, que será aqui analisado, é possível tomar como exemplo a compra de máquinas e instrumentação tais como: Reatores, tanques e bombas, além dos custos com engenharia e instalações (PEREIRA, 2022).

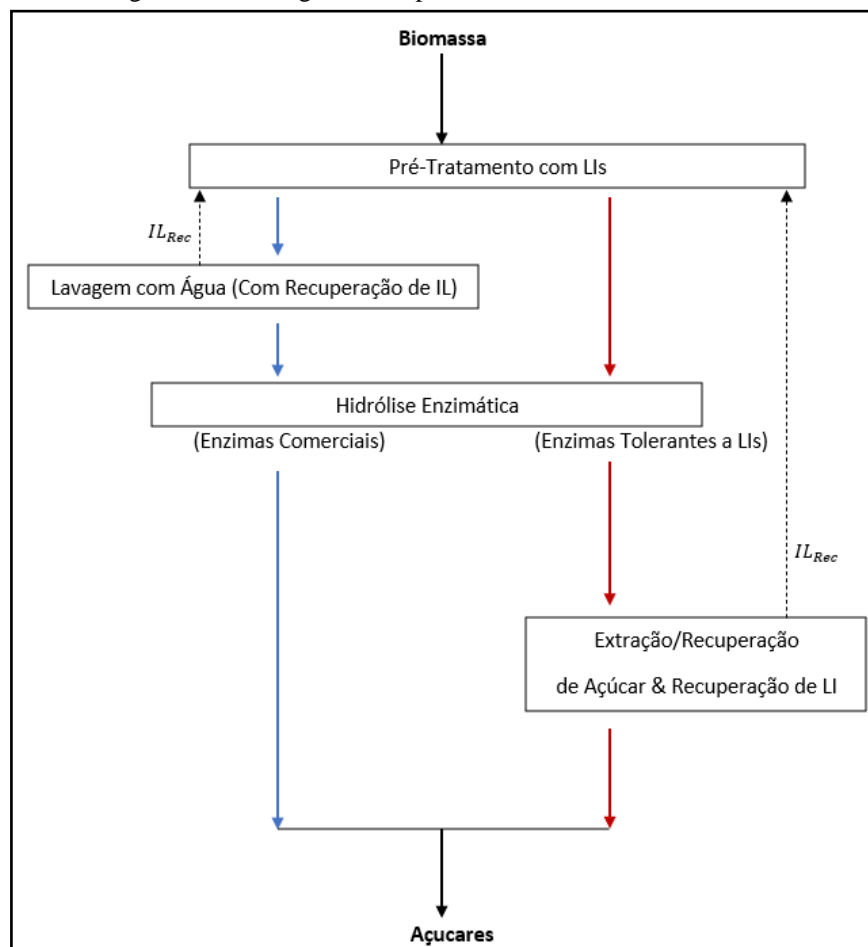
As despesas de natureza operacional, por outro lado, são aquelas realizadas em um segundo momento, após a realização do investimento inicial do projeto com a aquisição de ativos imobilizados. O OPEX vai se basear em saídas de caixas recorrentes da operação da planta. No caso específico das usinas de etanol, como exemplo as despesas com capital humano (pagamento de salários e encargos trabalhistas dos operadores e engenheiros que tocam o processo industrial), despesas com aluguel de espaço físico, manutenção de máquinas e equipamentos, além de energia elétrica para iluminação, aquecimento de tanques de mistura e reatores, matéria prima e insumos (PEREIRA, 2022).

Dessa forma, as despesas de natureza operacionais e despesas de capital serão contabilizadas para três cenários. Estes cenários são constituídos por três plantas de produção de biocombustíveis a base de palha de milho, com capacidade de processamento de 2000 MT/dia de biomassa seca. Todas essas, tem como caso base o estudo técnico-econômico do processo de etanol realizado pela NREL, em 2011.

Uma das plantas é modelada com base no pré-tratamento ácido, utilizando ácido sulfúrico e condicionamento de pH via óxido de cálcio. As outras duas plantas são variações da

tecnologia que faz uso do Líquido Iônico. A primeira delas é chamada processo “*One Pot*” (OP), na qual as reações ocorrem em reator único. Ela tem como vantagem a não necessidade de remoção do líquido iônico anterior a etapa de sacarificação. A segunda é conhecida como “*Water-Wash*” (WW), a qual realiza uma etapa adicional de lavagem utilizando água. Esta, por sua vez, tem como vantagem a remoção completa do líquido iônico, anteriormente a etapa de hidrólise. Na Figura 22 é possível ver um fluxograma de blocos esquemático que indica de forma resumida a configuração de cada processo.

Figura 22 – Fluxograma Simplificado dos Processos OP e WW.



Fonte: Adaptado de Konda *et al.* (2014).

Os dados de custo operacional anual para o caso do pré-tratamento ácido foram levantados do próprio estudo da NREL, em 2011. Já os dados do processo de líquido iônico foram projetados utilizando dados do estudo de NVSN Murthy Konda em 2014. Dessa forma, foram encontrados os valores de capital operacional anual (COA) para pré-tratamento ácido, WW e OP de respectivamente 154,85; 577,5; 1420,78; milhões de dólares. Tais valores foram agrupados nos seguintes centros de custo: Matéria-prima, Instalações, Mão de Obra, Utilidades

Disposição de Resíduos. Já para os valores de despesas de capital foram encontrados respectivamente 179, 90 e 50 milhões de dólares por ano. Tais valores podem ser apreciados mais detalhadamente nas Tabelas 9 e 10 a seguir.

Tabela 9 – Custos Operacionais Anuais.

Parâmetros	Custo Operacional Anual (MM \$/ano)		
	Pré-Tratamento com Ácido Sulfúrico	Pré-Tratamento com IL's (OP)	Pré-Tratamento com IL's (WW)
Matéria-Prima	35,92	1094,00	231,00
(+)Palha de Milho	23,17	43,76	60,06
(+)Outros Materiais	3,07	21,88	9,24
(+)Líquido Iônico	0,00	21,88	30,03
(+)Enzima	6,98	43,76	101,64
(+)Acido/Base	0,76	798,62	0,00
(+)CAO	1,54	0,00	0,00
(+)Gás Natural	0,00	164,10	0,00
(+)Água	0,40	0,00	30,03
Instalações	113,80	227,32	213,68
(+)Fermentação	9,40	70,47	6,41
(+)Pré-tratamento	19,00	27,28	83,33
(+)Neutralização/Condicionamento	7,80	0,00	0,00
(+)Sist. De Alimentação de MP	7,50	6,82	6,41
(+)Recuperação de Produto	21,80	11,37	8,55
(+)Tratamento de Resíduo Aquoso	3,30	61,38	91,88
(+)Armazenagem	2,00	0,00	0,00
(+)Boiler/Turbogerador	38,30	0,00	0,00
(+)Central de Utilidades	4,70	50,01	17,09
Mão de Obra	2,15	0,00	5,78
Utilidades	0,95	71,04	109,73
Disposição de Resíduos	2,03	28,42	17,33
Total	154,85	1420,78	577,50

Fonte: Konda *et al.* (2014).

Tabela 10 – Custos de Capital Anual.

Pré-tratamento	Investimento em Capital no Projeto (MM \$/ ano)
Com Ácido Sulfúrico	179
Com IL's(OP)	50
Com IL's(WW)	90

Fonte: Konda *et al.* (2014).

5.2.1 Pré-Tratamentos Verdes

Uma série de tecnologias de pré-tratamento verdes foram desenvolvidas para a acessibilidade das enzimas aos carboidratos presentes no substrato, produzindo açúcares 2G limpos com os rendimentos desejados. Abordagens de pré-tratamento, como explosão de vapor, fluidos supercríticos, cavitação hidrodinâmica pré-tratamento biológico mostraram resultados promissores. No entanto, esses métodos também precisam ser profundamente investigados quanto à sua viabilidade em escala industrial ao longo com uma análise técnico-econômica concreta.

Nesse sentido, também é válido adicionar a análise o processo LIs frente a outras tecnologias verdes também emergentes. Prosseguindo com a análise direcionada a impactos em capex e opex, o estudo de Felipe Antonio Fernandes Antunes e colaboradores em 2019, possibilita enxergar um panorama geral de alguns processos verdes em relação a processos tradicionais, além de indicar o potencial de aplicabilidade deles. No Quadro 4 é possível visualizar esses resultados de forma sintetizada (ANTUNES *et al.* 2019).

Quadro 1 – Impactos em Capex e Opex em diferentes Pré-Tratamentos Verdes.

(continua)

Tipo de Pré-Tratamento	Prós	Contras	CAPEX	OPEX	Potencial da Tecnologia
Explosão a Vapor	Boas taxas de Conversão Recuperação de produto facilitada	Requer alta temperatura e pressão Alto consumo de energia Processo complexo Formação de inibidores	xxx	xx	Xx
Fluidos Supercríticos	Altas taxa de remoção de lignina Possibilidade com grande carregamento de matéria-prima Uso do CO2 diminui impacto na emissão de gases estufas	Processo complexo Dificuldades de <i>Scale up</i> Requer reatores e vasos com especificações complexas	xxx	xxx	Xx

Quadro 4 – Impactos em Capex e Opex em diferentes Pré-Tratamentos Verdes.

(conclusão)

Tipo de Pré-Tratamento	Prós	Contras	CAPEX	OPEX	Potencial da Tecnologia
Líquidos Iônicos	Taxa de reação específica Possibilidade de reciclar os LIs	Alto Custo de LIs Baixa disponibilidades de fornecedores de LI's em Larga escala	xxx	x	Xxx
Tratamento Biológico	Sem necessidade de condições reacionais severas (em termos de reagentes, temperatura e pressão) Configuração de processo simplificada Não gera inibidores Processo verde com baixíssima produção de resíduos	Processo lento Baixa seletividade Dificuldades de se manter o crescimento de microrganismos Dificuldade de <i>Scale up</i>	x	x	X

Fonte: Antunes *et al.* (2019)

Legenda: x - baixo impacto; xx - médio impacto; xxx - alto impacto.

5.3 PERSPECTIVA TECNOLÓGICA

Por serem uma etapa chave do processo de produção de etanol de segunda geração o pré-tratamento é objeto de vários estudos visando chegar a processos cada vez mais eficientes. Nesse sentido, serão evidenciados os principais desafios de cada uma das tecnologias em questão no presente estudo.

Em termos do pré-tratamento ácido, os principais obstáculos para se atingir maiores patamares de eficiência são: Formação de inibidores, recuperação de ácido, reatores com resistência a corrosão e formação de sal.

Nessa linha, as soluções para os desafios tecnológicos apresentados passam por realizar estudos que visem desenvolver rotas reacionais alternativas. Tais rotas devem tornar possível minimizar a formação desses inibidores, tal como encontrar uma solução para recuperação do ácido sulfúrico que seja viável economicamente. Em relação ao segundo ponto, as soluções hoje presentes são muito custosas, inviabilizando a adição de uma etapa com esse propósito específico. Além disso, também se faz necessário desenvolver reatores resistentes a corrosão causada por agentes ácidos, que trazem como consequência custos de manutenção e reparo. Por último, existe a questão relativa à formação de sal. Nesse sentido, também é de extrema importância encontrar alternativas mais eficientes e menos custosas para o manejo do gesso gerado como resíduo dentro do processo.

Pelo lado dos líquidos iônicos, o que ainda se apresenta como principais barreiras no que diz respeito a aplicabilidade em larga escala e a consolidação da tecnologia como um processo industrial propriamente dito são: Recuperação do Líquido Iônico, Preço do líquido iônico e Alimentação de Biomassa na proporção adequada.

Em comparação a processos tradicionais de pré-tratamento a tecnologia usando líquidos iônicos possui uma boa recuperação de solventes. Todavia, em razão dos altos custos dos líquidos iônicos, se faz necessário que o processo aumente ainda mais suas taxas de recuperação, para que assim consiga se tornar um processo viável.

Além disso, vale destacar o problema da alimentação da matéria-prima lignocelulósica. Um dos principais parâmetros que afetam o preço final do etanol (produzido via líquidos iônicos) é a proporção em peso da biomassa no reator de pré-tratamento. Dessa forma, encontrar a proporção ótima de biomassa na alimentação, é um passo que permitirá maiores conversões nas reações ocorridas no reator de pré-tratamento e por conseguinte um processo mais eficiente.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Uma vez feito o levantamento de todos os dados para uma análise comparativa entre a tecnologia verde e a tecnologia tradicional, as informações serão organizadas na forma de uma matriz de vantagens e desvantagens, a fim de se cruzar os dados anteriormente levantados de formas mais clara e visual.

A Figura 23 mostra as vantagens e desvantagens, o que será de suma importância para guiar o estudo aqui presente, uma vez que será utilizada como base para a discussão entre os pontos positivos e negativos observados de uma tecnologia frente a outra. Dessa forma, ela ajudará a construir argumentos para discutir o processo verde como uma tecnologia viável ou não, sobre os três principais aspectos já anteriormente abordados. São esses o aspecto ambiental, tecnológico e técnico-econômico.

Figura 23 – Matriz de Vantagens e Desvantagens dos Pré-Tratamentos Selecionados para a Análise.

	Ambiental	Técnico-Econômico (Plantas com capacidade de processamento em torno de 2000M T/dia)		Tecnológico
		Capex	Opex	
<i>Pré-Tratamento c/ Ácido</i>	Formação de produtos tóxicos Formação de sais Emissão de C Consumo de água	179 MM \$/ano	154,85 MM \$/ano	Soluções para gestão de resíduos tóxicos Reatores resistentes a corrosão
<i>Pré-Tratamento c/ LI</i>	Emissão de C Consumo de água	90 MM \$/ano	577,5 MM \$/ano	Preço de IL Recuperação de IL dentro do processo Alimentação de Biomassa adequada
Melhor Pré-Tratamento	Pré-Tratamento c/ LI	Pré-Tratamento c/ LI	Pré-Tratamento c/ Ácido	Pré-Tratamento c/ LI

Fonte: Elaboração própria.

6.1 AMBIENTAL

Sobre o aspecto ambiental a tecnologia que gera menos impacto, como já era de se esperar a tecnologia que utiliza líquidos iônicos. Os problemas ambientais do processo de pré-tratamento utilizando ácido sulfúrico ainda são evidentes como um dos principais pontos negativos dessa tecnologia. A formação de uma diversidade de subprodutos tóxicos em paralelo

à reação principal de despolimerização do complexo lignocelulósico, não ocorre na mesma proporção no processo verde.

Além disso, há problemas relacionados à formação de produtos de elevada acidez e do gesso provindo da etapa de adequação do pH. Na tecnologia de líquidos iônicos, por outro lado, não há preocupação de manejo com nenhum passivo nem resíduos de ambas as naturezas, fazendo com que do ponto de vista ambiental seja evidentemente mais vantajoso.

Do ponto de vista de utilização de recursos, ambos as tecnologias carecem de soluções mais eficientes. O alto consumo de água e energia, recuperação de solventes e resíduos aquosos insuficiente, baixa integração energética e reaproveitamento de calor, permite concluir que até para a tecnologia verde existe a necessidade de evolução para um processo ambientalmente mais adequado.

6.2 TÉCNICO-ECONÔMICO

Sobre o aspecto técnico-econômico, como já abordado anteriormente, a análise será dividida em impactos em CAPEX e OPEX. Todavia, dentre as tecnologias OP e WW aqui expostas, foi escolhida para análise apenas a WW, uma vez que a tecnologia OP se mostrou muito pouco competitiva do ponto de vistas de custos. Ao avaliar as despesas operacionais anuais projetadas para a planta desta tecnologia, é possível observar diferenças superiores a 100% quando comparado aos valores gastos tanto no pré-tratamento ácido quanto no WW.

Dessa forma, comparando o CAPEX da variante WW da tecnologia LI com o processo tradicional ácido é possível notar que o segundo possui valores consideravelmente maiores. Com isso, nota-se que a investimento inicial em despesas de capital da tecnologia verde a tornam mais acessível em termos de montagem e start da planta quando comparada a tecnologia tradicional. Isso ocorre devido a alguns motivos específicos.

O primeiro deles é devido à necessidade de reatores fabricados a partir de materiais com boa resistência a corrosão, e por conseguinte mais caros. Para o caso base analisado, por exemplo, foi utilizado o reator *solid Incoloy 825*, permitindo-se obter uma taxa de corrosão de menos de 20 mils/ano (mils é a milésima parte da polegada), o que é considerado uma resistência satisfatória para reatores operando nessas condições.

Outro aspecto importante é a seção de condicionamento de pH e a seção de disposição de resíduo salino que para o caso base analisado se trata do gesso. Ambas as etapas não são necessárias no processo de LI analisado. Sob esse aspecto, estima-se que ao se excluir a etapa de remoção e tratamento do gesso, é possível se atingir uma redução nas despesas de capital

referentes a seção de neutralização/condicionamento da ordem de 7,2 MM \$ e na etapa de fermentação/sacarificação da ordem de 2,1 MM \$(A. ADEN, *et al* 2002).

Levando em consideração as despesas operacionais pode-se observar a tecnologia de líquidos iônicos ainda bastante inferior. Os custos operacionais indicados no caso base, aqui analisado, mostram valores de 577,5 MM \$ por ano, o que significa que tais despesas possuem um peso preponderante no somatório de despesas gerais de um projeto de biorrefinaria.

Os principais fatores que levam a elevados valores em OPEX são as despesas com utilidades, tratamento de resíduos aquosos e matéria-prima. Do lado de utilidades isso ocorre, na maior parte dos casos, devido à grande quantidade de energia consumida nas trocas térmicas do processo. Já sob a perspectiva do tratamento de resíduos aquosos, as despesas são referentes principalmente à recuperação de solventes, anti-solvente e reagentes. Por último, o principal custo operacional, que não é exclusivo à variante WW, é observado em todos os processos utilizando tecnologia de LI, são os elevados custos com aquisição de líquido iônico e enzima. No estudo usado como referência, entretanto, foram considerados cenários favoráveis do preço destes insumos (\$0,75/kg e \$10,14/kg respectivamente) uma vez que o objetivo principal foi medir influência de outros parâmetros (KONDA *et al.*2014).

6.3 TECNOLÓGICO

Do ponto de vista de desafios tecnológico os a fatores mais importantes a serem analisados são o nível de dificuldade em superar as principais barreiras tecnológicas de cada processo. Somado a isso, há as oportunidades envolvidas em cada um desses processos de evolução da tecnologia que tem por objetivo se tornarem mais eficientes e mais limpas.

Nessa parte, temos claramente o processo envolvendo líquidos iônicos como mais promissor. Do ponto de vista de oportunidades, é possível observar essa vantagem principalmente em razão da diferença do nível de maturidade das 2 tecnologias. Sob essa ótica, é possível notar que a tecnologia IL se encontra em um estágio muito mais inicial quando comparada com a tecnologia tradicional utilizando ácido.

A exemplo disso, basta avaliar as limitações tecnológicas do processo com ácido, que são em grande parte associados ao aspecto ambiental, mais especificamente na gestão e tratamento de resíduos tóxicos gerados dentro do processo. Nesse sentido já existem muitas iniciativas, as quais, em geral, buscam modificações de processo, visando minimizar a formação desses passivos ou até mesmo uma reutilização deles em outras partes do processo. Toda via,

são oportunidades já há muito exploradas e que ainda assim não conseguiram ter impactos relevantes na eficiência e conversão de produto final.

Por outro lado, a tecnologia de IL é idealizada como um processo verde e desenhado para a não formação de produtos de alta toxicidade, permitindo ainda maiores taxas de recuperações de solventes e reagentes. Todavia, o que de fato tem-se como maior desafio são questões envolvendo a viabilidade do projeto, mais especificamente devido a custos de insumos do processo, que ainda são muito altos. Isso ocorre em razão principalmente do próprio líquido iônico.

Nesse aspecto, as oportunidades a serem exploradas são inúmeras desde aumentar ainda mais a taxa de recuperação de líquido iônico até soluções que visem compensar o custo do líquido iônico, aumentando a eficiência do processo em si. Tais iniciativas, geralmente, são no âmbito de aumentar a proporção de alimentação de biomassa no reator de pré-tratamento, sobre a qual estudos recentes vêm mostrando resultados promissores. Outras iniciativas que vêm se mostrando igualmente promissoras são as tecnologias que promovem uma melhor integração energética, principalmente no que diz respeito a uma maior reutilização de energia e calor.

7 CONCLUSÃO

Sabe-se que a tendência de substituição dos processos industriais atuais por alternativas verdes está cada vez mais em evidência em uma sociedade em que a consciência ambiental é maior a cada dia. Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho é trazer essa discussão para o âmbito do processo de produção de bioetanol.

Com um enfoque maior na etapa considerada chave do processo, que é a etapa de pré-tratamento, buscou-se primeiramente se passar um panorama geral sobre os processos tradicionais presentes hoje nas usinas de etanol e posteriormente das novas tecnologias verdes que vem surgindo. Uma vez feito isso, foi construído uma base para realização de uma análise comparativa envolvendo um processo verde (processo de Líquidos Iônicos) e um processo tradicional (Processo com Ácido Sulfúrico).

A análise comparativa se limitou a três abordagens (ambiental, técnico-econômica e tecnológica), o que permitiu se chegar uma visão mais clara em termos de vantagens e desvantagens de cada método. Uma vez com esses dados disponíveis, foi possível realizar a comparação e entender sob quais aspectos cada tecnologia supera a outra.

Nesse sentido, com as informações extraídas do estudo, é possível concluir que sobre os seguintes aspectos: Ambiental, Econômico em termos de CAPEX e Tecnológico; a nova tecnologia leva grandes vantagens sobre a tecnologia tradicional e, por isso, se apresenta mais atrativa em uma primeira análise.

Ademais, foi identificado no estudo, que, entre as tecnologias verdes hoje existentes, ela possui um dos maiores potenciais para aplicação em escala industrial. Isso se dá principalmente em razão de seus impactos em despesas operacionais, os quais são consideravelmente baixos em relação às outras. Esses custos menores se justificam em grande parte pela alta capacidade de recuperação de solvente e as altas taxas de reação do processo.

Entretanto, ao analisar essas mesmas despesas operacionais frente ao processo tradicional e não verde, é possível notar que ela apresenta valores de OPEX anualizados altíssimos, o que ainda tornaria tais biorrefinarias inviáveis do ponto de vista comercial. De acordo com os casos base utilizados para a realização do estudo, o custo de produção de etanol para os projetos envolvendo LIs são valores entre 5,00 \$/gal e 6,00 \$/gal. Em contrapartida, para o projeto tradicional, via ácido sulfúrico, o preço de produção é de apenas de 1,07 \$/gal. (NREL, 2011; KONDA, 2014)

Dessa forma, nota-se claramente a necessidade se se explorar novas oportunidades, visando possíveis ganhos de eficiência no processo verde. Estendendo a análise para além da

comparação com o processo ácido, e olhando para o processo de E2G como um todo, é possível notar a importância desse ganho de eficiência sobretudo pela questão da produção de energia. Com a crise energética vivida nos últimos anos, os processos de produção de etanol via matéria-prima lignocelulósica devem possuir rendimentos cada vez maiores, para justificar a não utilização do bagaço e palha para geração de bioeletricidade. Nesse contexto, a solução passa por aplicar de fato tais oportunidades na prática, elaborando estudos que testem uma maneira alternativa e viável de se produzir biocombustíveis via líquidos iônicos.

Nesse sentido, uma das oportunidades identificadas como promissoras no estudo, consiste em testes com o objetivo encontrar a proporção correta de matéria-prima lignocelulósica na alimentação do pré-tratamento. O estudo feito por Konda *et al.* (2014) estima que, ao se alterar essa proporção de alimentação de 10% para 50%, as despesas operacionais (OPEX) sofrem uma alteração de 557,5 MM \$/ano para 175 MM \$/ano, o que representa uma mudança substancial.

Além disso, o que também é enxergado no estudo como uma alternativa igualmente promissora é a associação de líquidos iônicos a outros pré-tratamentos. Já existem estudos nessa linha, os quais vem se provando como processos de grande potencial futuro. Um dos exemplos mencionados na presente análise foi o trabalho publicado por Chularat Sakdaronnarong, em 2017, o qual obteve resultados positivos para processos de LIs associados com a tecnologia de micro-ondas e com tratamento hidrotérmicos.

Assim, é possível notar, de forma geral, que ainda há espaço para muita pesquisa e evolução tecnológica na área de pré-tratamentos verdes. Sem dúvidas, as despesas do projeto, principalmente em termos de OPEX são um fator crítico e que ainda tornam pouco atrativos, do ponto de vista comercial. Por isso, vale destacar que se faz de suma importância esforços conjuntos nas áreas que envolvem tais iniciativas, em prol de se explorar com profundidade as oportunidades existentes e se possível encontrando novas frentes igualmente promissoras.

Nesse sentido, é possível notar como uma das principais dificuldades a ausência de usinas de etanol de segunda geração operando com essas novas tecnologias, o que torna difícil o levantamento de dados fidedignos e acurados para se projetar custos e até mesmo executar uma análise viabilidade mais aprofundada.

Em adição a isso, é igualmente importante a iniciativas visando descobrir e mapear fontes de receitas alternativas dentro de uma usina de etanol via processo de líquidos iônicos. Novos trabalhos nesse âmbito, seriam de extrema importância sobretudo, por apresentarem uma contrapartida as altas despesas de operações observadas, sinalizando com isso que tais projetos

se tornariam mais atrativos do ponto de vista comercial. A exemplo disso, já existem estudos discutindo a comercialização de produtos derivados de lignina com alto valor agregado.

Por fim, conclui-se que por meio de iniciativas como a abordada anteriormente será possível levar essas novas tecnologias de pré-tratamento a patamares de maior competitividade comercial. Só assim, o conceito de biorefinaria poderá de fato se tornar uma realidade.

REFERÊNCIAS

- AGUILAR-REYNOSA, Alejandra et al. Microwave heating processing as alternative of pretreatment in second-generation biorefinery: An overview. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 136, p. 50-65, 2017.
- ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). **Biocombustíveis**. [S. l.]: ANP. 11 dez. 2020a. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/qualidade-de-produtos/biocombustiveis>. Acesso em: 8 fev. 2022.
- ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). **Biodiesel**. [S. l.]: ANP. 22 dez. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/apresentacao>. Acesso em: 8 fev. 2022.
- ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). **Boletim Trimestral de Preços e Volumes de Combustíveis**. [S. l.]: ANP. n. 4, mar. 2020b.
- ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). **Dados estatísticos**. [S. l.]: ANP. 08 fev. 2022 (atual.). Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-estatisticos/dados-estatisticos>. Acesso em: 08 fev. 2022.
- ANTUNES, Felipe Antonio Fernandes *et al.* Overcoming challenges in lignocellulosic biomass pretreatment for second-generation (2G) sugar production: emerging role of nano, biotechnological and promising approaches. **3 Biotech**, [S. l.], v. 9, n. 6, p. 1-17, 2019.
- ARGYROPOULOS D. S.; MENACHEM S. B. Lignin. *In*: SCHEPER, T. (ed.). **Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology**, v. 57, p. 127-158, 1997.
- ANSANELLI, S. L. M.; SENNA, P. P.; RIBEIRO, G.; CAMPOS, D. A. C. Sistemas de inovação ambiental em países em desenvolvimento: uma discussão a partir do desenvolvimento do etanol de segunda geração no Brasil. *In*: Anais do XXI Encontro Nacional de Economia Política. UFABC – São Bernardo do Campo, junho de 2016.
- B3. Ficha do produto: Açúcar Cristal. [S. l.], 2020. Disponível em: https://www.b3.com.br/pt_br/produtos-e-servicos/negociacao/commodities/ficha-do-produto-8AA8D0CD6D41D523016D45F4566C7B53.htm. Acesso em: 8 fev. 2022.
- BARAL, Nawa Raj; SHAH, Ajay. Techno-economic analysis of cellulose dissolving ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass for fermentable sugars production. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 70-88, 2016.
- BASTOS, Valéria Delgado. Etanol, alcoolquímica e biorrefinarias. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 25, p. 5-38, mar. 2007.
- BENETTI, M. D. A internacionalização recente da indústria de etanol brasileira. **Indicadores Econômicos FEE**, Porto Alegre, v. 36, n. 4, p. 149-160, 2009.
- BERNARDO NETO, Osvaldo. Integração das principais tecnologias de obtenção de etanol através do processamento de celulose (2ª geração) nas atuais usinas de processamento de cana-de-açúcar (1ª geração). 2009. 137 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Área de

Concentração em Engenharia de Sistemas) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2009.

BNDES. Plano Conjunto BNDES-Finep de apoio à inovação tecnológica industrial dos setores sucroenergético e sucroquímico PAISS. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://www.bndes.gov.br/wps/portal/site/home/financiamento/plano-inova-empresa/plano-conjunto-bndes-finep-apoio-inovacao-tecnologica-industrial-setores-sucroenergetico-sucroquimico-paiss/plano-conjunto-bndes-finep-apoio-inovacao-tecnologica-industrial-setores-sucroenergetico-sucroquimico-paiss>. Acesso em: 8 fev. 2022.

BP. Bp Energy Outlook 2019. **bp Brasil**, São Paulo, 14 fev. 2019. Disponível em: https://www.bp.com/pt_br/brazil/home/noticias/press-releases/bp-energy-outlook-2019.html. Acesso em: 21 fev. 2022.

BRASIL. Mistura obrigatória do biodiesel no óleo Diesel fóssil cai para 10%. Acompanhe o Planalto, Brasília, DF, 17 mai. 2021. Combustível.

Disponível em: <https://www.gov.br/planalto/pt-br/acompanhe-o-planalto/noticias/2021/05/mistura-obrigatoria-do-biodiesel-no-oleo-diesel-fossil-cai-para-10>. Acesso em: 8 fev. 2022.

CARPIO, Lucio Guido Tapia; DE SOUZA, Fábio Simone. Optimal allocation of sugarcane bagasse for producing bioelectricity and second generation ethanol in Brazil: scenarios of cost reductions. **Renewable energy**, [S. l.], v. 111, p. 771-780, 2017.

CONAB. Acomp. safra bras. cana, v. 7 - Safra 2019/20, n. 2 - Segundo levantamento, Brasília, p. 1-64, agosto de 2020.

CONAB. Boletim de Safra. **Conab**, [S. l.], 2021. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras>. Acesso em: dez. 2021.

DESHAVATH, Narendra Naik et al. Chemical composition analysis of various genetically modified sorghum traits: Pretreatment process optimization and bioethanol production from hemicellulosic hydrolyzates without detoxification. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 4, p. 5625-5634, 2018.

Dong, L., Wu, X., Wang, Q., Cao, G., Wu, J., Zhou, C., Ren, N., 2020. Evaluation of a novel pretreatment of NaOH/Urea at outdoor cold-winter conditions for enhanced enzymatic conversion and hythane production from rice straw. *Sci. Total Environ.* 744, 140900.

DUARAH, P.; HALDAR, D.; PURKAIT, M.K. Technological advancement in the synthesis and applications of lignin-based nanoparticles derived from agro-industrial waste residues: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 163, p. 1828-1843, 2020.

ECYCLE. Etanol de segunda geração poderá ser economicamente viável a partir de 2025. **eCycle**, São Paulo, 28 set. 2017. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/etanol-de-segunda-geracao-podera-ser-economicamente-viavel-a-partir-de-2025/>. Acesso em 20 fev. 2022.

EMBRAPA. Mistura de enzimas mostrou alto desempenho para gerar etanol a partir de bagaço de cana. Embrapa Notícias, Brasília, DF, 2020. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/52639673/mistura-de-enzimas-mostrou-alto-desempenho-para-gerar-etanol-a-partir-de-bagaco-de-cana>. Acesso em: 15 fev. 2022.

EPE (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA). **Balanco Energético Nacional 2020**, ano base 2019 – BEN 2020. 2020. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2020>. Acesso em: 8 fev. 2022.

EPTV 2. Venda direta de etanol para postos não deve reduzir preço ao consumidor, dizem representantes do setor. **G1**, Ribeirão Preto e Franca, 15 ago. 2021. Ribeirão e Franca. Disponível em: <https://g1.globo.com/sp/ribeirao-preto-franca/noticia/2021/08/15/venda-direta-de-etanol-para-postos-nao-deve-reduzir-preco-ao-consumidor-dizem-representantes-do-setor.ghtml>. Acesso em: 08 fev. 2022.

G1. Incêndio em porto seco de Santa Adélia gera multa de R\$ 15 milhões. **G1**, Rio Preto e Araçatuba, 3 dez. 2013. Disponível em: <https://g1.globo.com/sao-paulo/sao-jose-do-rio-preto-aracatuba/noticia/2013/12/incendio-em-porto-seco-de-santa-adelia-gera-multa-de-r-15-milhoes.html>. Acesso em: 21 fev. 2022.

GOERING, Carroll E.; FRY, Bob. Engine durability screening test of a diesel oil/soy oil/alcohol microemulsion fuel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [S. l.], v. 61, n. 10, p. 1627-1632, 1984.

GOMES, João António Correia. **Estudo da inflamabilidade de madeiras para construção usadas na envolvente de edifícios**. 2014. Tese de Doutorado. Universidade de Coimbra.

GONÇALVES, Rogério Cavalcante *et al.* Desafios e perspectivas da produção de etanol no Brasil—uma revisão. **Revista Liberato**, [S. l.], v. 12, n. 18, p. 123-132, 2011.

HALDAR, D.; SEN, D.; GAYEN, K. A review on the production of fermentable sugars from lignocellulosic biomass through conventional and enzymatic route—a comparison. **International Journal of Green Energy**, [S. l.], v. 13, n. 12, p. 1232-1253, 2016.

HALDAR, Dibyajyoti; PURKAIT, Mihir Kumar. A review on the environment-friendly emerging techniques for pretreatment of lignocellulosic biomass: Mechanistic insight and advancements. **Chemosphere**, v. 264, p. 128523, 2021.

HALDAR, Dibyajyoti; PURKAIT, Mihir Kumar. Micro and nanocrystalline cellulose derivatives of lignocellulosic biomass: A review on synthesis, applications and advancements. **Carbohydrate Polymers**, v. 250, p. 116937, 2020.

HOLANDA, Ariosto. Biodiesel e a inclusão social. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004.

HOLLANDA, J. B; ERBER, P. **Cana de açúcar**: Usando todo o seu potencial energético. São Paulo: NAIPE/USP, v. 5, 2007. 20 p.

HUGOT, E. **The Handbook of Cane Sugar Engineering**. 1. ed. [S. l.]: Elsevier, 1960. 982 p.

HUMBIRD, Davis *et al.* **Process design and economics for biochemical conversion of lignocellulosic biomass to ethanol**: dilute-acid pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn stover. National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States), 2011.

KIM, Hwanam; CHOI, Byungchul. The effect of biodiesel and bioethanol blended diesel fuel on nanoparticles and exhaust emissions from CRDI diesel engine. **Renewable energy**, [S. l.], v. 35, n. 1, p. 157-163, 2010.

KIM, Youngmi *et al.* Soluble inhibitors/deactivators of cellulase enzymes from lignocellulosic biomass. **Enzyme and Microbial Technology**, [S. l.], v. 48, n. 4-5, p. 408-415, 2011.

KOBMEHL, S. O.; HEINRICH, H. Assessment of the use of biofuels in passenger vehicles. *In*: EL BASSAM, N. (ed.); BEHL, R. K. (ed.); PROCHNOW, B. (ed.). **Sustainable Agriculture for Food Energy and Industry**. Inglaterra: Routledge, 1998. p.867-875.

KONDA, N. V. S. N. *et al.* Understanding cost drivers and economic potential of two variants of ionic liquid pretreatment for cellulosic biofuel production. **Biotechnology for biofuels**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 1-11, 2014.

LARSSON, S. *et al.* The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood. **Enzyme and microbial technology**, [S. l.], v. 24, n. 3-4, p. 151-159, 1999.

LEITE, Rogério Cerqueira; CORTEZ, Luís Augusto Barbosa. O Etanol Combustível no Brasil. *In*: Brasil. Ministério das Relações Exteriores. **Biocombustíveis no Brasil: Realidades e Perspectivas**. Brasília: Ministério das Relações Exteriores. 2008, p. 60-75.

LESEURRE, Lucie *et al.* Eco-footprint: a new tool for the “Made in Chimex” considered approach. **Green Chemistry**, [S. l.], v. 16, n. 3, p. 1139-1148, 2014.

LIMA, Alice Medeiros. Estudos recentes e perspectivas da viabilidade técnico-econômica da produção de etanol lignocelulósico. **Embrapa Agroenergia**. Circular técnica, Brasília, DF, p. 1-10, mai. 2011.

MARGEOT, A. *et al.* New improvements for lignocellulosic ethanol. **Current Opinion in Biotechnology**, [S. l.], v. 20, n. 3, p. 372-380, 2009.

MARIANI FILHO, L. **Utilização da palha da cana-de-açúcar para aumento da capacidade energética de plantas de utilidades**. 2006. 58p. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Mecânica) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2006.

MENDES, João Pedro Sampaio. **Aplicações de líquidos iônicos como eletrólitos**. 2014. 100 f. Dissertação (Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química) - Escola de Ciências, Universidade do Minho, Braga, Portugal, 2014.

MILANEZ, A. Y. *et al.* De promessa a realidade: como o etanol celulósico pode revolucionar a indústria da cana-de-açúcar – uma avaliação do potencial competitivo e sugestões de política pública. **BNDES Setorial**, Biocombustíveis, [S. l.], n. 41, p. 237-294, 2015.

MILANEZ, A. Y.; MANCUSO, R. V. Biocombustíveis. *In*: BNDES. **Visão 2035**: Brasil, país desenvolvido. 1. ed. Rio de Janeiro: BNDES, 2018. p. 89-104.

MOHAPATRA, S.; RAY, R.C.; RAMACHANDRAN, S. Bioethanol from biorenewable feedstocks: technology, economics, and challenges. **Bioethanol Production From Food Crops**. Academic Press, 2019, p. 3-27. DOI <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813766-6.00001-1>.

NASCIMENTO, A. F. *et al.* Bioenergia: um diálogo renovável. Salvador, BA: Vento Leste, v. 2, 2013.

NOVACANA. Distribuição das usinas de etanol no Brasil. [S. l.], 2021a. Disponível em: <https://www.novacana.com/usina/distribuicao-usinas-etanol-brasil>. Acesso em: dez. 2022.

NOVACANA. Ranking das maiores usinas de etanol do Brasil. [S. l.], 2021b. Disponível em: https://www.novacana.com/usinas_brasil/ranking/etanol. Acesso em: dez. 2022.

PACHECO, Thalyta Fraga. Produção de etanol: primeira ou segunda geração? **Embrapa Agroenergia**. Circular técnica, Brasília, DF, p. 1-6, abr. 2011.

PEDUZZI, Pedro. Decreto antecipa flexibilização de fidelidade à bandeira em postos. **Agência Brasil**, Brasília, 14 set. 2021. Economia. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2021-09/decreto-antecipa-flexibilizacao-de-fidelidade-a-bandeira-em-postos>. Acesso em: 08 fev. 2022.

PEREIRA, Leonardo; Rui Marques. CAPEX e OPEX: entenda o que são e quais as suas diferenças. **Dicionário Financeiro**, Disponível em: <https://www.dicionariofinanceiro.com/capex-opex/>. Acesso em: 08 fev. 2022.

PUGLIESE, Lilian; LOURENCETTI, Carolina; RIBEIRO, Maria Lucia. Impactos ambientais na produção do etanol brasileiro: do campo a indústria. **Revista Brasileira Multidisciplinar (ReBram)**, Araraquara, v. 20, n. 1, p. 143-166, 2017.

QUIROGA, Arturo Gonzalez *et al.* **Modelagem, simulação e análise de reatores contínuos para a hidrólise enzimática de bagaço de cana**. Universidade Estadual de Campinas, Brazil, 2009.

ROSA, S. E. S.; GARCIA, J. L. F. O etanol de segunda geração: limites e oportunidades. **Revista do BNDES**, Rio de Janeiro, n. 32, p. 117-156, dez. 2009.

ROSSELL, C. E. V. *et al.* Saccharification of sugarcane bagasse for ethanol production using the Organosolv process. **Sugar Industry/Zuckerindustrie**, v. 131, n. 2, p. 105-109, 2006.

SAKDARONNARONG, Chularat *et al.* Ionosolv pretreatment of sugarcane bagasse and rice straw assisted by catalytic hydrothermal and microwave heating for biorefining. **Food and Bioproducts Processing**, v. 105, p. 104-116, 2017.

SANTOS, Danielle da Silveira dos. **Produção de etanol de segunda geração por *Zymomonas mobilis* naturalmente ocorrente e recombinante, empregando biomassa**

lignocelulósica. 2012. 2187 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SATLEWAL, Alok *et al.* Natural deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass pretreatment: recent developments, challenges and novel opportunities. **Biotechnology advances**, v. 36, n. 8, p. 2032-2050, 2018.

SCHUCHARDT, Ulf; SERCHELI, Ricardo; VARGAS, Rogério Matheus. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 9, n. 3, p. 199-210, 1998.

SEWALT, V. J. H.; GLASSER, W. G.; BEAUCHEMIN, K. A. Lignin impact on fiber degradation III: reversal of inhibition of enzymatic hydrolysis by chemical modification of lignin and by additives. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Berlin, v. 45, n. 5, p. 1823-1828, 1997.

SILVA, A.P.; MEERT, D.; FINAMORE, W. L. de M. Aproveitamento da palha da cana-de-açúcar pós-colheita mecanizada. **A Revista Eletrônica da Faculdade de Ciências Exatas e da Terra. Produção/construção e tecnologia**, Dourado, MS, v. 5, n. 8, 2016.

SILVA, Thiago Barcellos da. **Líquidos iônicos - alguns aspectos sobre as propriedades, preparação e aplicações**. 2004. 48 f. Monografia de Conclusão de Curso (Bacharelado e Licenciatura em Química) – Instituto de Química e Geociências, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2004.

SOLARTE-TORO, Juan Camilo *et al.* Acid pretreatment of lignocellulosic biomass for energy vectors production: A review focused on operational conditions and techno-economic assessment for bioethanol production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 107, p. 587-601, 2019.

SZCZODRAK, J.; FIEDUREK, J. Technology for conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 10 n. 5-6, p. 367-375, 1996.

TÁVORA, F. L. História e economia dos biocombustíveis no Brasil: Textos para discussão. v. 89. Brasília: **Centros de Estudos e Consultoria do Senado Federal**. 2011.

UDOP. Novo impulso ao etanol celulósico no país. UDOP, Araçatuba, SP, 17 jun. 2020. Disponível em: <https://www.udop.com.br/noticia/2020/06/17/novo-impulso-ao-etanol-celulosico-no-pais.html>. Acesso em: 15 fev. 2022.

UOL ECONOMIA. Combustível de milho: Etanol de milho é alternativa sustentável de biocombustível e pode conquistar 20% do mercado. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://economia.uol.com.br/reportagens-especiais/agronegocio-etanol-de-milho-biocombustivel/>. Acesso em: 8 fev. 2022.

VALLES, Alejo *et al.* Comparison of simultaneous saccharification and fermentation and separate hydrolysis and fermentation processes for butanol production from rice straw. **Fuel**, v. 282, p. 118831, 2020.

VAN DEN WALL BAKE, J. D. *et al.* Explaining the experience curve: Cost reductions of Brazilian ethanol from sugarcane. **Biomass and bioenergy**, [S. l.], v. 33, n. 4, p. 644-658, 2009.

VIEGAS, Thales. Competitividade internacional do etanol brasileiro: oportunidades e ameaças. *In*: GRUPO DE ECONOMIA DA ENERGIA. **BlogInfopetro**. Rio de Janeiro: Instituto de Economia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 13 dez. 2010. Disponível em: <https://infopetro.wordpress.com/2010/12/13/competitividade-internacional-do-etanol-brasileiro-oportunidades-e-ameacas/>. Acesso em: 8 fev. 2022.

ZHANG, Yi-Heng Percival; LYND, Lee R. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems. **Biotechnology and bioengineering**, v. 88, n. 7, p. 797-824, 2004.

ZHUANG, X.; WANG, W.; YU, Q.; QI, W.; WANG, Q.; TAN, X.; ZHOU, G.; YUAN, Z. Liquid hot water pretreatment of lignocellulosic biomass for bioethanol production accompanying with high valuable products. **Bioresource technology**, v. 199, p. 68-75, 2016.