



# bioetanol

**DA CANA-DE-AÇÚCAR**

P&D PARA PRODUTIVIDADE  
E SUSTENTABILIDADE

**Luís Augusto Barbosa Cortez**  
Coordenador

**Blucher**

**FAPESP**

*Bioetanol de Cana-de-Açúcar*  
© 2010 Luís Augusto Barbosa Cortez

1ª edição – 2010  
Editora Edgard Blücher Ltda.

---

# Blucher

---

Rua Pedroso Alvarenga, 1245, 4ª andar  
04531-012 – São Paulo – SP – Brasil  
Fax 55 11 3079 2707  
Tel 55 11 3078 5366  
**editora@blucher.com.br**  
**www.blucher.com.br**

Segundo Novo Acordo Ortográfico, conforme 5. ed. do  
*Vocabulário Ortográfico da Língua Portuguesa*.  
Academia Brasileira de Letras, março de 2009.

---

É proibida a reprodução total ou parcial por quaisquer  
meios, sem autorização escrita da Editora.

---

Todos direitos reservados pela Editora Edgard Blücher  
Ltda.

---

## FICHA CATALOGRÁFICA

---

Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e  
sustentabilidade / Luís Augusto Barbosa Cortez,  
coordenador. – São Paulo: Blucher, 2010.

Vários autores.  
Vários organizadores.  
ISBN: 978-85-212-0531-9

1. Agricultura sustentável 2. Biocombustíveis  
3. Bioenergia 4. Biotecnologia 5. Cana-de-açúcar –  
Indústria – Brasil 6. Etanol I. Cortez, Luís Augusto  
Barbosa.

---

10-06180

CDD-636.9

---

Índices para catálogo sistemático

1. Bioetanol de cana-de-açúcar: Pesquisa e  
desenvolvimento para produtividade e sustentabilidade:  
Engenharia agrícola 636.9



## INSTRUMENTAÇÃO E AUTOMAÇÃO NA AGROINDÚSTRIA DA CADEIA CANA-ETANOL

*Cristiane Sanchez Farinas  
Ladislau Martin Neto  
Roberto Campos Giordano*

Os avanços tecnológicos necessários para o aumento de eficiência na cadeia cana-etanol, tanto em relação à cadeia produtiva quanto à cadeia industrial, estão de forma direta ou indireta relacionados à pesquisa e desenvolvimento em instrumentação e automação.

Neste capítulo, é apresentado o papel fundamental que a instrumentação e automação desempenham na otimização dos atuais processos de produção de etanol de cana-de-açúcar, as oportunidades tecnológicas já disponíveis no mercado, os desafios para a implementação industrial da produção do etanol celulósico de forma integrada e sustentável e, finalmente, é apresentada uma visão sobre as tendências para a consolidação das biorrefinarias.

### **INSTRUMENTAÇÃO E AUTOMAÇÃO VISANDO À OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ETANOL DE CANHA-DE-AÇÚCAR**

Apesar dos avanços tecnológicos da indústria sucroalcooleira nas últimas décadas, ainda existem diversas oportunidades para a otimização do processo e consequente aumento da produtividade nas usinas de produção de etanol. Isso se deve ao fato de que as indústrias produtoras de álcool combustível no Brasil não são caracterizadas por grandes investimentos em automação e controle. Essa discrepância pode estar relacionada tanto à desaceleração do incentivo à produção do etanol, ocorrida no final

da década de 1990, como também pelo próprio desconhecimento dos reais benefícios da implementação de novas tecnologias no processo produtivo (ATALA, 2004).

Com as perspectivas atuais de ampliação do mercado externo, da aplicação de etanol em motores do tipo *flex fuel*, no processamento do biodiesel, células de hidrogênio e outras fontes alternativas de energia, é esperado um maior investimento das usinas tanto na pesquisa como na implementação de novas tecnologias, aliadas com a automação e controle do processo produtivo (ATALA, 2004).

A implementação de controle no processo tem como vantagens a possibilidade de gerar um aumento de eficiência, produtividade e reprodutibilidade, redução de custos, melhor controle da qualidade e redução de impactos ambientais. Uma das razões disso é que a peça-chave nos processos fermentativos de produção de etanol, os micro-organismos, são muito sensíveis a pequenas variações ambientais. Qualquer pequena variação na qualidade da matéria-prima, composição do meio, pH, e temperatura podem afetar significativamente o metabolismo e alterar a eficiência e a produtividade do processo. O controle do bioprocessamento visa manter o ambiente no qual as células são cultivadas em condições ótimas para o crescimento, biossíntese e processamento final.

O controle do processo de produção de etanol segue os mesmos princípios de uma planta industrial, tendo como objetivo manter certas variáveis entre os limites operacionais desejáveis. Para



melhor situar a nomenclatura utilizada neste capítulo, a Figura 1 traz uma representação simbólica de um sistema/processo genérico que servirá de base para a descrição da terminologia empregada no contexto de controle, automação e otimização da produção de etanol.

As variáveis de entrada do sistema são classificadas em dois tipos: perturbações (ou distúrbios), o vetor  $\underline{d}$ , em geral aleatórias (causadas por mudanças não controladas no meio ambiente); e variáveis controladas,  $\underline{u}$ , que são manipuladas a partir de leis de controle. Note-se que as variáveis  $\underline{d}$  podem ser ou não medidas, em um caso concreto.

As variáveis de controle,  $\underline{u}$ , são manipuladas no processo real (normalmente por meio de abertura/fechamento de válvulas, aumento/diminuição da rotação de motores por meio de inversores de frequência etc.). Para tanto, utilizam-se diferentes estratégias de controle, sendo a mais comum o retroalimentado (*feedback*) em que, uma vez conhecidas as variáveis de estado a partir das medidas, determina-se o valor de  $\underline{u}$  de forma a que o processo opere próximo de uma condição pré-determinada (*set point*).

As variáveis-resposta, ou de estado,  $\underline{x}$ , são aquelas definidas pelo desenvolvedor do modelo como as que representam os aspectos da realidade relevantes para o problema em estudo; em outras palavras, são aquelas calculadas a partir das equações do modelo (cálculos esses que ocorrem no bloco "sistema"). Finalmente, as variáveis medidas (ou simplesmente "medidas"),  $\underline{y}$ , são aquelas mensuradas pela instrumentação disponível, tanto em tempo real (*on line*) como *off-line* – por exemplo, em uma central analítica da indústria. É importante observar que o bloco "observação" inclui equações, em geral algébricas, que permitem obter, para um problema bem-posto,  $\underline{x}$  em função de  $\underline{y}$ . Se a variável de estado for diretamente mensurável, então esta equação é simplesmente  $\underline{x} = \underline{y}$ . Muitas vezes, entre-

tanto, isso não é possível e, então, é preciso empregar relações mais complexas.

No caso da implementação do controle em um fermentador, certamente uma das variáveis de estado será a concentração celular (tipicamente, levedura de panificação, *Saccharomyces cerevisiae*). Como monitorar sua evolução, por exemplo, por meio da densidade ótica (DO) do meio de cultivo, que seria uma das medidas (parte do vetor  $\underline{y}$ , portanto)? Nesse caso, uma correlação linear é tipicamente empregada no bloco "observação": a curva de calibração de concentração celular *versus* DO. Entretanto, esse bloco pode incluir algoritmos computacionais bem mais sofisticados, como se mencionará posteriormente ao se falar dos "sensores de *software*" ou *softsensors*.

Como se vê, a definição das variáveis de entrada e saída na Figura 1 é uma construção abstrata, por parte do modelador, assumindo que seu problema pode ser representado por um conjunto de variáveis mais significativas do ponto de vista da aplicação que se pretende, e do nível de complexidade aceitável e necessário para o modelo. Afinal, um modelo é apenas um modelo, e não a realidade em si; ter clareza quanto a esse fato é um ponto de partida essencial para se discutir a importância da instrumentação e controle em qualquer processo – e, em particular, na produção de etanol.

Como se pode depreender do exposto nos parágrafos anteriores, um requisito para que o controle do processo seja eficiente é o uso de uma metodologia de monitoramento adequada. O monitoramento *off-line*, realizado por meio da coleta de amostras e sua análise posterior, apesar de poder fornecer dados precisos, possui a desvantagem da demora entre a amostragem e o resultado da análise.

O monitoramento *off-line* é muitas vezes utilizado durante a etapa de desenvolvimento e validação de modelos matemáticos do processo, quando se



FIGURA 1 Representação das variáveis em um modelo de sistema/processo monitorado e controlado.



demanda uma quantidade maior de informações. Tais modelos podem então ser empregados para projeto, otimização ou controle do processo. Assim, por exemplo, medidas da composição do meio por cromatografia líquida de alto desempenho permitiriam acompanhar essas variáveis de estado (composição dos principais substratos e produtos no meio), mas não em tempo real. Ajustarem-se parâmetros de modelos cinéticos da fermentação podem ser dados essenciais; mas para o controle em tempo real do processo não podem ser utilizados, via de regra, não só pelo custo das análises, mas também pelo atraso na resposta.

Por sua vez, o monitoramento das variáveis relevantes do processo em tempo real tem a vantagem de fornecer informações com atraso pequeno diante da dinâmica intrínseca do processo. Essa abordagem fornece informações diretas das variáveis mensuráveis,  $y$  (conforme a Figura 1), e é essencial para detecção precoce de problemas/falhas no processo, permitindo uma ação imediata a ser tomada, a fim de resolver a situação enquanto o processo ainda está ocorrendo.

Um fluxograma do processo típico existente nas usinas produtoras de etanol de cana-de-açúcar pode ser dividido em três etapas: moagem, fermentação e destilação. Durante a moagem, ocorre a extração do caldo da cana. Esse caldo é enviado às dornas de fermentação, onde as leveduras atuam na transformação do açúcar em álcool. O produto da fermentação, chamado de vinho, é enviado às unidades de destilação para a separação da água e álcool. Cada uma dessas etapas apresenta oportunidades de otimização. O monitoramento em tempo real de todas as etapas do processo de conversão da cana em etanol é de primordial importância para a eficácia do processo como um todo.

No entanto, o controle da etapa de fermentação, por exemplo, pode ser dificultado devido à incapacidade de se medirem algumas variáveis de estado diretamente (ou seja, termos  $x = y$ ), de forma rápida o suficiente para permitir a implementação de estratégias de controle, como o retroalimentado. Esse é o caso, por exemplo, de concentrações de substrato, produto e biomassa. Variáveis físico-químicas, tais como temperatura e pH, atualmente podem ser obtidas *on-line*, utilizando sensores apropriados, disponíveis no mercado. Porém, para obter informações sobre a concentração do substrato, produto e da biomassa, normalmente são retiradas amostras para análise *off-line*.

Assim, uma oportunidade de destaque em instrumentação está no emprego de técnicas espectroscópicas para realizar o monitoramento em tempo real desses componentes do processo. Técnicas espectroscópicas são rápidas e não destrutivas, requerem mínima ou nenhuma preparação da amostra, e podem ser utilizadas simultaneamente para avaliar os diversos componentes em meios complexos. Um exemplo de aplicação são os estudos que desenvolvidos por VEALE *et al.* (2008), visando ao monitoramento *on-line* da fermentação alcoólica, utilizando espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Os sensores químicos possuem características adequadas para aplicação no monitoramento de algumas etapas do bioprocessamento. Características como baixo custo, instrumentação relativamente simples, mínima preparação das amostras e fácil automatização das medições fazem dos sensores químicos uma atraente ferramenta para controle de processos industriais. No entanto, a utilização prática dos sensores químicos em meios complexos é frequentemente dificultada por sua insuficiente seletividade. Por exemplo, apenas sondas de pH e oxigênio dissolvido são rotineiramente utilizadas em biorreatores.

Uma das novas abordagens que permite superar os problemas de seletividade é a utilização de sistemas em vez de sensores discretos. Tais sistemas para análise de líquidos e gases são chamados de língua e nariz eletrônico, respectivamente. Eles são capazes de realizar análises quantitativas (concentrações dos componentes) e qualitativas dos multicomponentes do meio (RUDNITSKAYA, 2008). Vários exemplos de aplicações desses sensores são relatados na literatura, incluindo a detecção de ácidos, íons metálicos e outros contaminantes orgânicos e inorgânicos (BRUGNOLLO *et al.*, 2008; CARVALHO *et al.*, 2007; FERREIRA *et al.*, 2007; RIUL *et al.*, 2003; FERREIRA *et al.*, 2003).

No entanto, métodos de monitoramento em tempo real robustos e que possam ser aplicados em escala industrial ainda são relativamente escassos devido a dificuldades relacionadas à complexidade da composição da amostra e da especificidade dos componentes monitorados. Um composto específico (por exemplo, um micronutriente, metabólitos, antibióticos) pode ter uma influência importante no metabolismo celular, mesmo em concentrações muito baixas. A medição desses componentes em baixas concentrações, muitas vezes em um meio complexo, é outra dificuldade para o monitoramento do



bioprocesso. Geralmente, o isolamento, purificação, concentração e determinação desses compostos são processos demorados e que são, portanto, realizados utilizando métodos analíticos *off line* (VOJINOVI *et al.*, 2006).

Como já mencionado anteriormente, sensores eletroquímicos para o monitoramento do pH e oxigênio dissolvido continuam a ser os mais comumente utilizados em bioprocessos, mas novas pesquisas resultaram na melhoria dos sensores ópticos. Os sensores ópticos de oxigênio dissolvido e dióxido de carbono são agora disponíveis comercialmente, uma vez que os avanços na ótica e eletrônica estão reduzindo continuamente seus custos (HARMS *et al.*, 2002).

Além do processo fermentativo, uma questão que deve ser destacada é a necessidade de métodos de determinação de qualidade da matéria-prima (teor de impurezas e sua composição) mais rápidos e *on-line*. A padronização de uma metodologia para controle da presença de matéria orgânica e mineral, em suspensão nas matérias-primas empregadas na fermentação e nas correntes de processo da fermentação, é outro ponto a ser explorado (FELIPE, 2006).

A operação dos processos de separação/purificação do etanol (*downstream*) também tem importância crucial na otimização do processo global. O processo convencional, destilação, é energeticamente intensivo e integrado às demais operações do processo, e gera subprodutos importantes, inclusive do ponto de vista ambiental. O desenvolvimento de sistemas de controle do processo de destilação, e a avaliação do seu efeito no desempenho do processo por meio de simulações também são uma demanda atual.

Como um exemplo de modernização do processo, pode-se citar a instalação de peneiras moleculares na etapa de produção do etanol anidro, em lugar do trem de colunas de destilação azeotrópica e de recuperação de solvente; esses equipamentos suprimem a necessidade de utilização do desidratante ciclohexano, permitindo a obtenção de um produto com mais pureza e sem necessidade de manejo desse solvente.

O Centro de Gestão e Estudos Estratégicos – CGEE publicou um documento (MACEDO, 2003) no qual lista alguns tópicos considerados como importantes para o desenvolvimento do processamento industrial do etanol (tecnologias de extração, fermentação e destilação; produção e uso de energia; metodologia analítica; controle ambiental); e segurança agroindustrial. Vários desses tópicos

estão diretamente relacionados à instrumentação e automação, a saber:

- Automação: complementação dos sistemas locais e de supervisão; desenvolvimento de sensores/equipamentos; de controles operacionais “inteligentes”
- Metodologia analítica: maior utilização de espectroscopia NIR para uso *on-line* na fábrica e para determinar a qualidade da cana.
- Fermentação: maior “robustez” quanto a flutuações na qualidade da matéria-prima.
- Uso de novas técnicas de separação e concentração (membranas, troca iônica).
- Desenvolvimento de produtos novos a partir da sacarose (plásticos, solventes, aminoácidos).
- Desenvolvimento de tecnologias para a recuperação da palha a baixo custo (<US\$ 1.00/G.J) e tecnologias para produção de energia adicional nas usinas.
- Cogeração para energia elétrica.
- Hidrólise da celulose para produção de etanol.

A automação de uma planta industrial é realizada por meio da implementação de sensores e atuadores, comandados por sistemas remotos. As medidas dos sensores e a ação dos atuadores são realizadas por sinais que transitam entre um sistema supervisor e a planta. Uma planta automatizada, com aquisição de variáveis do processo em tempo real, e com estratégias de controles bem configuradas, proporciona benefícios tanto ao produtor, com redução de queixas, devoluções, reprocessamento e custos, como ao consumidor final, que dispõe de um produto mais padronizado (ATALA, 2004).

Certamente, poderiam contribuir bastante para a otimização dos processos de produção de etanol algumas técnicas já utilizadas no refino do petróleo, tais como: sistemas de otimização de balanço termoelétrico em tempo real; técnicas de automação de projetos, com ferramentas que envolvem maquetes eletrônicas de unidades; documentação digital de sistemas; sistemas de aquisição de dados; sistemas de reconciliação de dados para fechamento de balanço de massa; controle avançado de processos etc. Essas tecnologias, atualmente, são aplicadas aos processos de refino e, futuramente, podem ser incorporadas ao setor sucroalcooleiro (OLIVEIRA, 2008).

Com efeito, a aplicação de técnicas já conhecidas para análise, síntese, otimização e controle



avançado à indústria sucroalcooleira seria a tradução da Engenharia de Processos e Sistemas (*Bio-process Systems Engineering*) clássica, desenvolvida muito em função da demanda das indústrias do petróleo e petroquímica, em uma Engenharia de Bioprocessos e Sistemas. Essa abordagem foi recentemente descrita por PINTO (2008) e PINTO *et al.* (2009) para uma biorrefinaria de soro de queijo, demonstrando a flexibilidade da técnica e a potencialidade de aplicação da mesma na produção de etanol.

Concluindo, os atuais métodos de concepção, projeto e operação das usinas devem ser revistos, visando à incorporação de técnicas de simulação, otimização e controle do processo. Ferramentas que permitam a implementação de metodologias de análise *on-line* devem ser desenvolvidas, servindo de sustentação a essa nova metodologia, de forma a garantir, afinal, uma melhor eficiência do processo do ponto de vista econômico, energético e ambiental.

## ETANOL CELULÓSICO: DESAFIOS EM INSTRUMENTAÇÃO E AUTOMAÇÃO

A celulose é a fonte natural renovável mais abundante do planeta, e a produção de energia baseada na matriz lignocelulósica é uma importante rota alternativa que vem sendo mundialmente estudada e debatida. Entre as fontes de biomassa celulósica que podem ser utilizadas para a produção de energia, especialmente na forma de biocombustíveis, destacam-se o bagaço e a palha da cana-de-açúcar. Apesar de já existirem tecnologias disponíveis para o processamento da celulose, a maioria esbarra em dificuldades técnicas ou econômicas. Ainda assim, especialistas consideram que a biomassa lignocelulósica será a principal matéria-prima para a produção de etanol no futuro.

Atualmente, a produção industrial de biocombustíveis está passando por uma fase que pode ser considerada como uma verdadeira encruzilhada tecnológica. Isso se traduzirá, futuramente, em uma forte competição entre as diferentes tecnologias que estão em fase de desenvolvimento. As rotas vencedoras certamente serão definidas por uma combinação de critérios econômicos, ambientais e aqueles relacionados à robustez do processo. A Tabela 1 resume algumas empresas que estão apresentando soluções diferentes para a produção de biocombustíveis (CORTRIGHT, 2008; RENNINGER, 2008).

TABELA 1 Empresas atuantes no desenvolvimento de tecnologias para a produção de biocombustíveis.

Produto	Rota	Bioquímica	Termoquímica
Hidrocarbonetos		Amyris	Choren
		LS-9	Shell/Virent
Alcoóis		BP/DuPont	Range Fuels
		Coskata	
		logen	
		Gevo	
		Mascoma	
		Petrobras	
	Verenium		

Uma rota que aparenta ser muito promissora para produção de etanol de segunda geração a partir de lignocelulósicos é a hidrólise química ou enzimática do bagaço (e/ou palha), com fermentação alcoólica simultânea ou sequencial. Essa rota, no entanto, requer etapas adicionais de tratamento do material a fim de converter os compostos poliméricos presentes em açúcares fermentescíveis. Isso ocorre devido à natureza recalcitrante dos materiais lignocelulósicos, que possuem ligações inter e intramoleculares que fazem a hidrólise da celulose ser muito mais difícil do que a hidrólise de materiais amiláceos, por exemplo.

Entre as tecnologias da etapa de hidrólise existem oportunidades de desenvolvimento utilizando hidrólise química e enzimática. A conversão enzimática de materiais lignocelulósicos para a obtenção de açúcares fermentescíveis tem sido apontada como uma alternativa promissora e de grande interesse industrial para o aumento da produtividade do etanol de forma sustentável (OGIER *et al.*, 1999; WYMAN, 1999; KNAUF, 2004).

No entanto, a utilização da rota enzimática para a hidrólise da celulose, apesar de ser uma alternativa de menor impacto ambiental, ainda requer o desenvolvimento de tecnologias que possam reduzir os custos de produção das enzimas. O custo de produção das celulases é considerado um dos principais entraves na comercialização tecnológica da hidrólise enzimática de celulose (WALKER, 1991; EVELEIGH, 1987).



Outro desafio tecnológico a ser enfrentado está relacionado à etapa de pré-tratamento da biomassa, a fim de reduzir sua recalcitrância. Associado ao desenvolvimento de processos de pré-tratamento que sejam eficientes do ponto de vista técnico, econômico e ambiental, uma das demandas tecnológicas está relacionada ao desenvolvimento de técnicas analíticas robustas. Técnicas que permitam determinar, de forma rápida e fácil, a composição e caracterização da biomassa, são essenciais para definir previamente as variáveis do processo de pré-tratamento, bem como para auxiliar na seleção desse processo, uma vez que existem diferentes opções de tecnologias e a escolha adequada depende do tipo de matéria-prima.

Além disso, a caracterização da biomassa é de extrema importância para a construção de bancos de dados que possam alimentar os simuladores a serem utilizados na integração do processo e na definição das possíveis rotas para implantação das biorrefinarias. Também de alta significância é o próprio desenvolvimento ou adaptação desses simuladores, de forma a incorporar os modelos cinéticos característicos do processo em questão. Isso significa estender o conceito de Engenharia de Processos e Sistemas (*Bioprocess Systems Engineering*) clássica à produção do etanol celulósico.

Os desafios são enormes, exigindo ainda esforço considerável de pesquisa e desenvolvimento. Isso se deve não apenas à complexidade dos processos de cultivo microbiano. Mesmo processos enzimáticos para hidrólise de material lignocelulósico têm mecanismos cinéticos muito mais complexos que a catálise clássica, pois além do fato de as enzimas serem em si moléculas, cuja ação catalítica está longe de ser trivial, no caso da hidrólise de celulose, há um complexo de enzimas agindo em sinergia sobre um substrato complexo, cujo processo de pré-tratamento altera significativamente suas características estruturais – e, conseqüentemente, a cinética reacional. Portanto, existe uma forte demanda para o desenvolvimento de modelagem relacionada à hidrólise enzimática da celulose. Modelos que descrevam as taxas de conversão em função de mudanças em algumas propriedades do substrato, por exemplo, o grau de polimerização, a cristalinidade e a acessibilidade da celulose são de interesse.

As oportunidades em instrumentação e automação na etapa de produção das enzimas, bem como na caracterização da biomassa lignocelulósica são apresentadas nos tópicos a seguir.

## Caracterização da biomassa

O desenvolvimento de métodos analíticos robustos tem se destacado como uma demanda tecnológica essencial para viabilização da produção de etanol celulósico, bem como para a implantação das biorrefinarias. Isso se deve à necessidade de caracterização da biomassa de forma rápida e precisa para a definição das condições de operação dos processos de conversão, uma vez que a heterogeneidade é uma propriedade inerente à biomassa.

A composição química da biomassa varia em uma função de diversos fatores, incluindo a própria genética da planta, as condições ambientais durante o crescimento, bem como o método de colheita e armazenamento. Além disso, muitas das fontes de biomassa que serão usadas como matérias-primas dos processos de conversão são resíduos provenientes de outros processos. Isso introduz outra variável relacionada à eficiência do processo original como uma fonte adicional de variabilidade na sua composição (HAMES *et al.*, 2003).

Toda essa possível variabilidade na composição da biomassa é de difícil controle, sendo, portanto, de grande importância o desenvolvimento de métodos de análise rápida da biomassa para contribuir na avaliação de todas as fases do processo de produção e conversão, a saber:

- *Genética de plantas para desenvolvimento de novos cultivares*: milhares de plantas podem ser avaliadas em sua composição para seleção de mutações interessantes.
- *Colheita*: acompanhamento de campo das culturas para determinar a época exata para colheita.
- *Aquisição de matéria-prima*: o preço da biomassa pode ser baseado na sua qualidade, ao invés do peso.
- *Armazenamento*: mudanças de composição da biomassa podem ser monitoradas em função do tempo e das condições de armazenamento.
- *Misturas de matérias-primas (blending)*: fornecimento de uma matéria-prima mais uniforme ao processo.
- *Composição da biomassa*: permitir um ajuste das condições operacionais do processo de acordo com a matéria-prima alimentada.
- *Pré-tratamento*: permitir ajuste das condições reacionais para otimizar o processo de acordo com a matéria-prima alimentada.



- *Monitoramento e controle do processo:* informações em tempo real sobre a quantidade de enzima, micro-organismo e nutrientes que devem ser alimentados, temperatura e pH adequados; permitir a otimização das condições operacionais.
- *Produtos:* rendimento e qualidade dos produtos disponíveis fornecidos em tempo real.

Nesse contexto, a área de pesquisa em instrumentação tem um grande potencial para o desenvolvimento de equipamentos compactos, bem como sensores que possam ter uma aplicação no desenvolvimento de metodologias para análise rápida e precisa de grandes quantidades de materiais. Também métodos avançados e que gerem informações inéditas sobre características e propriedades da biomassa e seus constituintes são possibilidades concretas dentro da instrumentação.

Atualmente, a caracterização da biomassa pode ser feita por meio de diversos métodos químicos em via úmida e também métodos de via seca, destrutivos e não destrutivos. Os métodos não destrutivos são de grande interesse devido ao fato de, geralmente, não ser necessário um processo prévio de degradação química do material anterior à determinação em si. No entanto, os métodos químicos podem ser demorados e caros, inviabilizando sua aplicação no monitoramento em tempo real.

Existe, portanto, uma oportunidade para o desenvolvimento instrumental, bem como de metodologias, que utilizem métodos espectroscópicos para caracterização de celulose, hemicelulose e lignina, tanto em amostras extraídas quanto em amostras brutas de material lignocelulósico. Várias técnicas espectroscópicas têm sido amplamente aplicadas em estudos de caracterização de materiais, tais como: Ressonância Paramagnética Eletrônica – RPE, Ressonância Magnética Nuclear – RMN, Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR, Infravermelho próximo – NIR e fluorescência (MARTIN-NETO *et al.*, 2007).

A espectroscopia de RPE é uma das poucas entre os métodos de laboratório que pode fornecer informações estruturais com o benefício de não destruir a amostra, possibilitando usar o mesmo material para outras análises (MARTIN-NETO *et al.*, 1994; 2001). Essa técnica é sensível a materiais paramagnéticos, incluindo espécies que possuem átomos ou moléculas com pelo menos um elétron desemparelhado, e enquadram-se nessa categoria os

íons dos metais de transição e radicais livres (BOLTON, 1994). Além da identificação do íon paramagnético, é possível, geralmente, identificar seu estado de valência, uma informação de grande interesse também para a nutrição das plantas. A RPE pode informar sobre a natureza e concentração dos radicais livres orgânicos e de íons metálicos paramagnéticos, grande parte micronutrientes das plantas (Fe, Cu, Mn, Mo) (LAKATOS, 1977; MARTIN-NETO *et al.*, 1998, 2001; SENESI, 1990).

Uma das informações de grande interesse na caracterização da biomassa é a presença de ligninas, as quais são conhecidas por terem conteúdo elevado de radicais livres estáveis, passíveis de detecção por RPE (FITZPATRICK, 1972; CZECHOWSKI *et al.*, 2004; FIALHO, 2007; FIALHO, *et al.*, 2007) e que, geralmente, devem ser separadas da celulose em algumas configurações de processos para produção do etanol celulósico.

Experimentos com a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – RMN, por sua vez, em estudos com amostras sólidas, geralmente são realizados utilizando-se a técnica de rotação no ângulo mágico e polarização cruzada (VACP-MAS, da abreviatura em inglês, *Variable Amplitude and Cross Polarization and Magic Angle Spinning*, monitorando os núcleos do isótopo  $^{13}\text{C}$ ). As informações obtidas com as análises de RMN são: o grau de aromaticidade e alifático das amostras e a caracterização estrutural com identificação de compostos como ligninas, taninos, carboidratos, grupos alquil, metoxilícos, fenólicos e carboxílicos, entre outros (STEVENSON, 1994; PRESTON, 1996). A partir dos resultados de  $^{13}\text{C}$  RMN, informações inéditas sobre as alterações químicas e aspectos estruturais podem ser monitorados em função das características da biomassa, permitindo acompanhar processos até então desconhecidos e que eram interpretados empiricamente (GONZALEZ-PÉREZ *et al.*, 2004).

Outra técnica com potencial de aplicação na caracterização da biomassa, a espectroscopia no infravermelho, baseia-se no fato de que os diversos tipos de ligações químicas e de estruturas moleculares existentes numa molécula absorvem radiação eletromagnética na região do infravermelho, em comprimentos de onda característicos e, como consequência, os átomos envolvidos entram em vibração (STEVENSON, 1994). Trata-se de método relativamente acessível e de interpretação mais simples dos dados. Contudo, a sobreposição de bandas, em muitas situações, pode requerer o uso complementar



de outros métodos analíticos. Há, atualmente, uma tendência de associar métodos estatísticos, como a quimiometria, para interpretar os dados gerados.

As análises de FTIR são tradicionalmente usadas para identificar grupos funcionais como: grupos carboxila, amina, hidroxila, carbonila e outros (SCHNITZER, 1978; STEVENSON, 1994; GONZALEZ-PEREZ *et al.*, 2004; GONZALEZ-PEREZ *et al.*, 1998; SAAB *et al.*, 1998). Essas informações são bastante úteis, pois permitem identificar possíveis processos de oxidação e alteração de grupos funcionais, associados aos efeitos do tratamento da biomassa.

FTIR é utilizado para caracterizar os constituintes da biomassa vegetal, como lignina, hemicelulose, entre outros (FAIX, 1991; FAIX, 1991). Entre as diversas funções químicas presentes na lignina, tais como:  $-OH$ ,  $CH_2$  e  $CH_3$ , presentes em estruturas alifáticas,  $C=O$  de carbonilas e carboxilas,  $-C=C-$ , presente em estruturas aromáticas,  $-COO-$  de acetatos, entre outros, podem ser caracterizadas por FTIR. Alguns trabalhos também têm sido desenvolvidos utilizando a técnica de espectroscopia de infravermelho próximo - NIR combinada com a análise multivariada para caracterização rápida da biomassa, permitindo a análise da composição de centenas de amostras de baixo custo (HAMES *et al.*, 2003).

Espectros no infravermelho médio foram obtidos de amostra de hidrolisados obtidos a partir de pré-tratamento de ácido sulfúrico diluído de resíduos florestais, utilizando espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier - FTIR, equipado com uma célula de refletância total atenuada - ATR. A análise dos espectros pelo método dos mínimos quadrados parciais - PLS, a partir de cada amostra foi realizada. Análises de regressão de componentes de açúcar e lignina foram gerados com os resultados obtidos a partir de análises químicas e cromatografia líquida de alta eficiência. A técnica FTIR-ATR permitiu análise de amostras em poucos minutos, sendo que a predição da composição de uma amostra desconhecida pode ser muito rápida, uma vez que o método seja calibrado com padrão conhecido (TUCKER *et al.*, 2001).

A determinação de grupos OH fenólicos, presentes na lignina, pode ser feita também por meio do uso de espectroscopia de Ultravioleta (método  $\Delta\epsilon$ ), conforme descrito por ZAKIS (1994). Esse método é baseado na diferença de absorção em 300 nm e 360 nm, em soluções aquosas neutras e alcalinas. A técnica de espectroscopia UV/Vis também pode

ser utilizada para determinação de grupos carbonílicos, conforme descrito por FAIX *et al.* (1998).

Outra técnica de interesse é a Fluorescência de UV/Vis (ou fotoluminescência), que é uma técnica que basicamente observa sistemas eletrônicos  $\pi$  conjugados. Quanto maior for a conjugação do sistema eletrônico, maior serão os comprimentos de onda de absorção e emissão, devido à menor necessidade energética para excitar os elétrons de seu estado fundamental para o estado excitado (MILORI *et al.*, 2004). CASTELLAN *et al.* (1996) apresentam resultados relativos a derivados de lignina em diferentes solventes. Eles observaram que o método é capaz de distinguir as diferenças nos cromóforos em função de diferentes interações com o solvente.

A espectroscopia de fluorescência é também uma técnica bastante seletiva, uma vez que ambos comprimentos de onda, de excitação e emissão, dependem do mesmo composto de interesse, fazendo o sinal de fluorescência coletado ser característico para cada molécula em estudo. Variações neste sinal representam mudanças no caminho percorrido durante o decaimento do estado excitado e podem indicar as transformações eventualmente sofridas pela molécula (GARBIN, 2004; GONZALEZ-PEREZ *et al.*, 2004; CARVALHO *et al.*, 2004; MILORI *et al.*, 2002).

Métodos espectroscópicos podem ser utilizados para caracterização de celulose e hemicelulose, tanto em amostras extraídas quanto em amostras brutas de material lignocelulósico. A espectroscopia de RMN- $^{13}C$  tem possibilitado muitas informações a respeito da estrutura da celulose, particularmente em seu estado nativo. Essa técnica tem sido aplicada em estudos que visam informações a respeito das estruturas secundárias e terciárias, em amostras no estado sólido. Devido ao fato de a técnica ser sensível ao ambiente químico em que o analito se encontra, a resposta é influenciada pelo grau de simetria do agregado (ATALLA, 1998).

Polimorfismos da celulose podem também ser observados por meio da avaliação conjunta de diferentes técnicas (difração de raios X, FTIR, e RMN). WADA *et al.* (2004) apresentam resultados sobre o polimorfismo da celulose I, III e IV. Eles observaram que a cristalinidade da celulose depende do material de origem e do processo de extração do material.

A análise térmica é uma técnica interessante para análise de material lignocelulósico (KHAN, 2007; SUN *et al.*, 2005). A termogravimetria se baseia na perda de massa de uma amostra quando submetida a um aumento gradual de temperatura.



Perdas de massa em temperaturas até 110 °C correspondem principalmente à perda de água livre e também de alguns voláteis presentes na estrutura. Celulose e hemicelulose se degradam em temperaturas que variam de 200 °C a 400 °C, dependendo do grau de cristalinidade do material e de como estão ligadas à estrutura de lignina. A maior parte da lignina, que corresponde à estrutura fenólica da cadeia, degrada-se em temperaturas entre 400 °C e 600 °C. Por meio de Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC é possível observar processos de mudança de fase dos diferentes estados cristalinos presentes na celulose e hemicelulose (SUN *et al.*, 2005).

As tecnologias de imagem como a Ressonância Magnética Nuclear – RMN, difração de raios X – DRX, microscopia de força atômica – AFM, microscopia eletrônica de varredura – SEM apresentam um grande potencial no entendimento da estrutura da parede celular vegetal e caracterização da biomassa.

Enfim, por meio dos estudos de princípios teóricos e de aplicações das técnicas RPE, RMN, FTIR, NIR, absorção de luz UV-vis, fluorescência de UV-vis e fluorescência induzida por laser – FIL, certamente grande avanços no entendimento das características químicas da biomassa podem ser conseguidos, e permitirão uma visão muito mais ampla, especializada e atualizada sobre esse tema tão importante e desafiante para o presente e o futuro.

## Produção de enzimas

Apesar de a hidrólise enzimática se destacar como uma rota de grande interesse industrial para a produção do etanol celulósico, um dos grandes desafios nessa área está relacionado ao alto custo de produção das enzimas. O desenvolvimento de processos eficientes e otimizados para a produção de enzimas em escala industrial é fundamental para garantir a viabilidade econômica da aplicação da rota enzimática na produção de etanol celulósico.

Os processos fermentativos para a produção de enzimas podem ser conduzidos tanto no estado líquido, chamado de fermentação submersa – FS, quanto no estado sólido, a fermentação semissólida – FSS. A FSS é definida como o processo de crescimento de micro-organismos em um substrato sólido, contendo uma umidade suficiente apenas para manter o crescimento e o metabolismo do micro-organismo, isto é, isento de água livre (RAHARDJO *et al.*, 2006).

Aproximadamente 90% de todas as enzimas industriais são produzidas por FS, frequentemente utilizando micro-organismos geneticamente modificados (HOLKER *et al.*, 2004). No entanto, a maioria dessas enzimas poderia ser produzida por FSS, utilizando micro-organismos selvagens.

Nesse contexto, o uso da FSS tem se mostrado particularmente vantajoso para o crescimento de fungos filamentosos, uma vez que simula o *habitat* desses micro-organismos. Essa vantagem é estendida à produção de enzimas, proporcionando uma maior produtividade quando comparada ao processo de fermentação submersa. Além disso, as enzimas produzidas pela FSS são menos susceptíveis a problemas de inibição por substrato e também possuem uma estabilidade maior a variações de temperatura e pH (HOLKER *et al.*, 2004). Sob o ponto de vista ambiental, a vantagem da FSS está relacionada ao menor volume de efluente produzido e à possibilidade de conduzir o processo em condições semi-estáveis. Outra vantagem de destaque da FSS é a utilização de resíduos agroindustriais (bagaço de cana, farelo de trigo etc.) como substrato sólido, servindo estes como fontes de carbono e energia.

Apesar de todas essas vantagens da FSS diante da FS, a FSS esbarra em uma desvantagem limitante de sua aplicação de uma forma mais ampla e direta em processos industriais: a dificuldade de monitoramento e controle das diversas variáveis envolvidas no processo. Enquanto na FS pode-se considerar muitas vezes o leito do reator de forma homogênea, na FSS existem gradientes diversos de umidade e temperatura, os quais podem influenciar negativamente na produção dos metabólitos. Essa variabilidade física é particular a cada processo que se pretenda pesquisar, mas pode ser analisada com ajuda de ferramentas tecnológicas existentes, tais como aquisição distribuída de dados de parâmetros físicos, químicos e automação de acionadores de sistemas. Conhecendo-se as condições ótimas de cada processo numa determinada escala, significa melhor previsão do comportamento do processo em uma escala maior. Na FSS, o controle da temperatura, umidade, pH, atividade de água e troca de gases são fundamentais para o crescimento microbiano e a consequente produção de metabólitos.

Entre as variáveis envolvidas no processo, o controle da temperatura é particularmente importante, uma vez que o crescimento microbiano em condições aeróbias resulta em uma consequente liberação de calor, podendo gerar a desnaturação



das enzimas produzidas (HOLKER, 2006) e outros efeitos deletérios ao micro-organismo. É como a FSS ocorre na ausência de água livre, esse calor produzido é difícil de ser removido devido à limitada condutividade térmica do substrato sólido e à baixa capacidade térmica do ar (WEBER *et al.*, 1999). Nesse sentido, o mecanismo de evaporação tem sido apontado como o mais apropriado para a realização da troca térmica em reatores de FSS de larga escala (NAGEL *et al.*, 2001). No entanto, o resfriamento por evaporação é acompanhado de perda da umidade, podendo ocasionar o ressecamento do substrato, gerando, portanto, a necessidade de um controle conjunto da temperatura e da umidade.

Alguns trabalhos utilizam o monitoramento de medidas indiretas (os chamados *software sensors*) como o fluxo, a temperatura e a umidade do ar para controlar a temperatura e a quantidade de água no meio de fermentação (SARGANTANIS *et al.*, 1993; NAGEL *et al.*, 2001; PENA Y LILLO *et al.*, 2001; KHANAHMADI *et al.*, 2006). Os perfis da aeração, com o monitoramento do oxigênio consumido ou do CO<sub>2</sub> produzido durante o metabolismo microbiano permitem, por meio da utilização de balanços de massa e energia, que dados importantes relacionados ao controle do processo sejam gerados.

Portanto, existe uma demanda para o desenvolvimento de instrumentação que permite a implantação de um sistema de controle e automatização no processo de FSS. Essa é uma etapa fundamental para o desenvolvimento desses biorreatores em escala industrial, uma vez que a FSS, apesar de gerar elevados rendimentos para a produção de enzimas em relação à FS, impõe uma série de limitações operacionais que dificultam o seu escalonamento.

## INTEGRAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ETANOL CELULÓSICO VISANDO À SUA SUSTENTABILIDADE

A produção de etanol, a partir de materiais lignocelulósicos, tem sido investigada durante os últimos anos com grande interesse, entretanto, o processo em escala industrial não se tornou viável ainda. Estudos considerando a integração do processo, o aumento do rendimento da fermentação e a integração de operações individuais são necessários para tornar a hidrólise da biomassa uma tecnologia competitiva e sustentável.

Vários estudos destacam as vantagens dos biocombustíveis de segunda geração em relação aos

de primeira geração. No entanto, dependendo do balanço energético e da sua sustentabilidade social e econômica, nem todos os biocombustíveis trazem os benefícios comumente associados aos combustíveis provenientes de fontes de energia renovável, como a redução dos gases causadores do efeito estufa.

A integração do processo por meio da modelagem matemática e simulação das possíveis configurações de rotas tecnológicas permitirá a proposição de soluções computacionais para otimizar a operação do processo, para avaliar impactos ambientais e sociais, além da sua viabilidade econômica. Isso permitirá avaliar o seu estágio de desenvolvimento e de sustentabilidade, bem como o interesse na sua implantação.

Cada um desses aspectos citados pode ser subdividido em várias etapas que estão interligadas entre si, e devem ser avaliadas de forma integrada para as tomadas de decisões, a saber:

- *Cadeia técnica*: produção de matéria-prima, logística de fornecimento à transformação, características da matéria-prima, processos de conversão, características dos produtos, logística de fornecimento dos produtos, utilização.
- *Custos*: produção, transporte, transformação, transporte, utilização.
- *Impactos ambientais*: balanço de carbono, balanço de energia, emissões, sustentabilidade dos sistemas produtivos.
- *Aspectos sociais*: organização da produção e do mercado, percepção pública, enquadramento de políticas públicas.

A integração do processo industrial do etanol celulósico prevê as possibilidades de reestruturação das plantas já existentes ou a integração de novas instalações próximas às existentes. O bagaço da cana-de-açúcar já está disponível no local da agroindústria do etanol, e, com a melhoria da tecnologia de cogeração de energia, a tendência é aumentar a sua disponibilidade. O etanol obtido a partir do bagaço da cana-de-açúcar pode ser obtido no mesmo local do etanol convencional obtido a partir do açúcar, usando de forma integrada as unidades de fermentação e destilação, o que possibilitaria diminuir os custos de produção. De uma maneira geral, a integração pode ser realizada em diferentes níveis, a saber:

- compartilhamento de equipamentos;
- integração energética (compartilhamento de correntes de troca térmica, setor de utilidades etc.);



- reutilização de materiais, reciclagem de correntes;
- tratamento de efluentes integrado.

Paralelamente, o desenvolvimento da ferramenta de modelagem matemática das operações envolvidas nos diversos processos em análise identificará as necessidades de instrumentação, bem como permitirá a implantação de modernas técnicas de controle de processo na etapa industrial (BONOMI, 2008).

Existem, disponíveis no mercado, alguns pacotes comerciais de simulação (por exemplo, o ASPEN Plus, o SuperPro Designer e o Hysys) que foram desenvolvidos para um variado espectro de indústrias: farmacêuticas, biotecnológicas, química fina, processamento mineral, microeletrônica, tratamento de resíduos, entre outras. Algumas das características desejáveis desses pacotes de simulação deverão ser adaptadas para atender aos objetivos da integração do processo de produção de etanol celulósico (BONOMI, 2008). Há também uma forte demanda para o desenvolvimento de *softwares* "sob medida", especialmente em relação à formação de um banco de dados da composição dos diferentes tipos de biomassa e das propriedades físico-químicas dos diferentes componentes envolvidos no processo, desde os açúcares até os inibidores da fermentação.

WOOLEY e PUTSCHE (1996) realizaram a estruturação de uma base de dados das propriedades físico-químicas dos principais componentes envolvidos na produção de etanol a partir da madeira para a simulação com o *software* Aspen Plus. Esse trabalho foi realizado pelo NREL – *National Renewable Energy Laboratory*, nos Estados Unidos, com a ideia de servir de base para todas as simulações realizadas nesse *software* pelos grupos de pesquisa envolvidos no projeto. Propriedades como temperatura crítica, pressão crítica, entalpia de formação, densidade, capacidade calorífica e pressão de vapor de alguns componentes-chaves como o etanol, glicose, xilose, celulase, lignina e celulose foram inseridas no banco de dados.

NAGLE *et al.* (1999) utilizaram o *software* Aspen Plus para realizar uma avaliação econômica de uma configuração alternativa de processo da hidrólise de um material celulósico (a gramínea *yellow poplar*), usando uma etapa de pré-tratamento de dois estágios, uma unidade de adsorção da lignina e uma unidade de cofermentação para a fermenta-

ção simultânea das pentoses e hexoses do hidrolisado com uma cepa recombinante de *Z. mobilis*. Os resultados da simulação permitiram selecionar as condições ótimas das variáveis-chaves em escala de bancada para a futura definição de um projeto mais avançado em escala maior.

CARDONA e SANCHEZ (2004, 2006) realizaram a simulação de diferentes configurações de processo para a produção do etanol celulósico a partir de madeira, incluindo variações na etapa de pré-tratamento, hidrólise da celulose, fermentação, separação e tratamento de efluentes, considerando as possibilidades de integração do processo. As simulações foram realizadas utilizando o *software* Aspen Plus, comparando os gastos energéticos das diferentes configurações. Os resultados obtidos mostraram que a configuração mais adequada seria um processo com a seguinte sequência de operações unitárias: pré-tratamento com ácido diluído, sacarificação com fermentação simultânea das pentoses e hexoses, destilação acoplada com pervaporação e reciclagem de parte da água utilizada no processo. A necessidade de considerar o efeito dos inibidores na cofermentação e o número de correntes de reciclagem foi destacada na análise de sensibilidade.

As possibilidades de reciclagem de algumas correntes do processo também devem ser avaliadas, visando à integração. A reciclagem de correntes de açúcares, bem como a reutilização das enzimas celulolíticas oferecem grandes oportunidades de redução de custos do processo. A proposição de reciclagem das celulasas foi relatada por MES-HARTREE *et al.* (1987). Esses autores sugerem a utilização das celulasas e do substrato residual na etapa de produção das celulasas. GALBE e ZACCHI (1994) estudaram a reciclagem das pentoses formadas durante a hidrólise da hemicelulose e obtiveram um aumento da produção de etanol e uma diminuição do consumo de energia. LEE *et al.* (1995) propuseram a reutilização das celulasas por meio de diferentes estratégias de reciclagem a partir do substrato residual da etapa de hidrólise da celulose. Os autores relataram que a presença de lignina no substrato afetou negativamente a atividade da celulase.

Considerando que as tecnologias existentes para o processo de conversão da biomassa para a produção de etanol celulósico ainda não estão completamente desenvolvidas em comparação com etanol de primeira geração, o desenvolvimento de *softwares* que permitam a integração do processo,



bem como a validação dos modelos utilizados, por meio de ensaios experimentais, podem oferecer ferramentas importantes para a concepção das melhores configurações, com os melhores indicadores técnico-econômico, ambientais e sociais.

## BIORREFINARIAS: UMA VISÃO DE FUTURO

O conceito de biorrefinaria, apesar de ser definido de formas distintas por alguns setores, expressa a ideia consensual de integração de processos de conversão de biomassa, com vistas a produzir combustíveis, energia e produtos químicos. Ou seja, o conceito é análogo ao das refinarias de petróleo, nas quais a partir do petróleo são gerados diferentes produtos derivados para as mais diversas aplicações, de forma integrada e otimizada. O conceito de biorrefinarias industriais tem sido identificado como a rota mais promissora para a criação de novas indústrias do futuro.

A conversão das fontes de energia renováveis nas biorrefinarias pode ser realizada basicamente por meio de três rotas:

- (1) A rota termoquímica, que inclui os processos de pirólise da biomassa, gaseificação.
- (2) A rota química, hidrólise ácida da biomassa, produção de poli (ácido lático).
- (3) A rota bioquímica, incluindo a catálise enzimática e fermentação.

A biocatálise ou catálise enzimática é uma tecnologia que vem sendo considerada como chave nos processos de uma biorrefinaria devido às condições de operação mais brandas e a alta eficiência de conversão. Os biocatalisadores podem ser aplicados tanto na produção dos biocombustíveis etanol e biodiesel como também na síntese de plásticos biodegradáveis, tais como os poliésteres. Uma ideia da diversidade de produtos com potencial de serem obtidos a partir das biorrefinarias é apresentada na Figura 2 (KAMM *et al.*, 2006)

Alguns estudos realizados propõem a ampliação do conceito de biorrefinaria, visando à integração com os sistemas de agricultura e pecuária (SENDICH *et al.*, 2008). A incorporação desses sistemas permitirá uma análise ambiental e econômica integrada das etapas de produção da biomassa com a produção de diferentes produtos, fertilizantes e etanol. Os autores apresentam uma comparação do desempenho dos vários modelos de simulação com

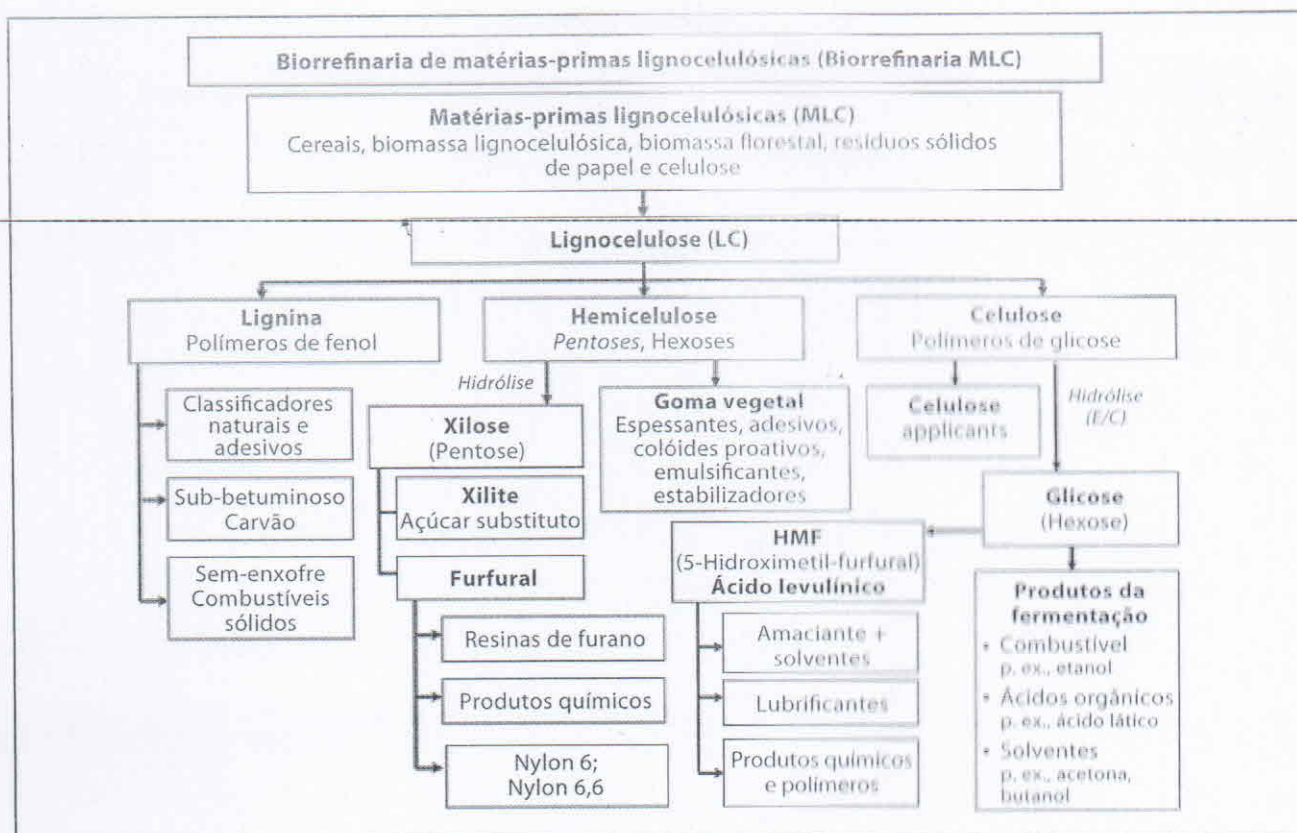
diferentes culturas realizada com alguns *softwares* já disponíveis (DAYCENT, Integrated Farm System Model – IFSM e I-FARM) e sugerem um modelo para ser utilizado na seleção da melhor alternativa de estratégia, em conjunto com as atuais metodologias de engenharia de processo.

BONOMI (2008) propõe o conceito de uma Biorrefinaria Virtual, que tem como escopo a construção/adaptação de um *software* de simulação com o intuito de facilitar a modelagem, otimização e a avaliação técnico-econômica e da sustentabilidade de processos integrados, característica principal de uma biorrefinaria. Segundo o autor, a Biorrefinaria Virtual é uma ferramenta computacional que permitirá simular o comportamento de uma biorrefinaria padrão e dos seus diversos conceitos (possibilitando, inclusive, a contínua agregação de novas estratégias de matérias-primas e de processos empregados e de produtos gerados). Essa plataforma de simulação deverá ser transformada na Biorrefinaria Virtual, por meio da sua adequação para análise das diversas alternativas de biorrefinaria que serão avaliadas, da construção dos modelos matemáticos das operações e processos incluídos nas alternativas consideradas, da adequação dos bancos de dados disponíveis na plataforma e da introdução de novas funções na plataforma para avaliar os indicadores de sustentabilidade desejados.

Na literatura técnica e científica existem vários trabalhos reportados referentes à modelagem matemática e simulação das diversas operações que compõem a biorrefinaria (SADHUKHAN *et al.*, 2008; ARIFEEN *et al.*, 2008; SENDICH *et al.*, 2008). É necessário, para a construção da Biorrefinaria Virtual, avaliar os modelos propostos, adequá-los para compor as diversas alternativas de biorrefinaria que se quer avaliar, desenvolver os modelos que ainda não foram elaborados (referentes às tecnologias empregadas e aquelas em desenvolvimento) e, finalmente, introduzir todos os modelos disponíveis na plataforma de simulação – base da biorrefinaria virtual. A título ilustrativo, são indicados alguns exemplos de modelos disponíveis na literatura e que se enquadram nas necessidades da construção da biorrefinaria virtual (BONOMI, 2008):

- fermentação alcoólica industrial;
- produção de polihidroxialcanoatos;
- produção de etanol de amido;
- sacarificação e fermentação simultânea de material lignocelulósico.





Fonte: KAMM et al., 2006.

FIGURA 2 Produtos obtidos a partir das biorrefinarias.

A composição típica dos materiais lignocelulósicos (em massa seca) é de 35% a 50% celulose, 20% a 35% hemicelulose e 5% a 30% lignina (LYND *et al.*, 1999). Desse modo, a utilização somente das frações de celulose pode chegar a deixar ainda uma quantidade significativa do material como um subproduto de menor valor ou resíduos. Isso acarretará em um forte impacto, tanto para a eficiência de conversão quanto para a economia de todo o processo. A lignina é a segunda mais abundante fonte renovável e sustentável de carbono, ao lado de celulose; e o desenvolvimento de tecnologias, visando a sua aplicação, deve ser considerado.

Uma possível aplicação da lignina dentro do conceito de biorrefinarias foi proposta por KLEINERT e BARTH (2008). Os autores estudaram misturas de ácido fórmico e álcool no meio reacional para conversão da lignina em "óleos líquidos". Os autores relatam um novo processo de liquefação que é capaz de despolimerizar a lignina em um bio-óleo líquido com baixo teor de oxigênio e que pode ser usado como componente a ser misturado com os combustíveis fósseis convencionais.

Além das questões técnico-econômicas, o impacto relacionado aos ganhos ambientais e sociais, decorrentes da implementação das biorrefinarias, é analisado por meio da metodologia de análise do ciclo de vida. UHLEIN e SCHEBEK (2009) realizaram a avaliação do ciclo de vida de uma biorrefinaria utilizando matéria-prima lignocelulósica, analisando diversas configurações de processo e produtos. A melhor configuração resultou em rendimentos melhores do que as alternativas a partir de fontes fósseis, com o total dos impactos ambientais cerca de 41% inferiores. Para a maioria das configurações de biorrefinaria analisadas, o desempenho ambiental foi melhor do que o dos combustíveis fósseis homólogos.

Concluindo, a implantação das biorrefinarias abre perspectivas para a produção de um grande número de produtos derivados da biomassa que possam substituir os produtos derivados de petróleo, bem como alguns produtos que não podem ser fabricados em refinarias convencionais. Existe, portanto, um grande potencial para que as biorrefinarias do futuro sejam competitivas com as alternativas fósseis existentes sob o ponto de vista téc-



nico-econômico e ambiental, especialmente quando as tecnologias forem aperfeiçoadas.

## AGRADECIMENTOS

O presente capítulo foi baseado em duas mesas redondas intituladas "Biorefinaria Virtual – Ferramenta para a avaliação da sustentabilidade de diferentes propostas para uma biorefinaria e do estágio de desenvolvimento de novas tecnologias" e "Etanol de 2ª geração – desafios para a instrumentação e automação", ocorridas durante o Workshop Instrumentação e Automação Agrí-

cola e Agroindustrial na Cadeia Cana-Etanol, em 29.11.2008, na Embrapa Instrumentação Agropecuária em São Carlos, SP. Os autores agradecem a contribuição dos palestrantes e debatedores participantes: Antônio Bonomi, do Centro de C&T do Bioetanol; Flávio Vasconcelos da Silva, da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp; André Bello de Oliveira, da Petrobrás; Ronaldo Nóbrega, da Empresa PAM Membranas Seletivas; Daniel Ibraim Atala, do Centro de Tecnologia Canavieira; Cristina Maria Monteiro Machado, da Embrapa Agroenergia; e Teresa Cristina Zangirolami, do Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARIFEEN, N.; WANG, R.; KOOKOS, I. K.; WEBB, C.; KOUTINAS, A. A. Process Design and Optimization of Novel Wheat-Based Continuous Bioethanol Production System. *Biotechnology Progress*, v. 23, p. 1394-1403, 2007.
- ATALA, D. I. P. Montagem, instrumentação, controle e desenvolvimento experimental de um processo fermentativo extrativo de produção de etanol. 2004. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos, 2004.
- ATALLA, R. H.; ISOGAI, A. Recent Developments in Spectroscopic and Chemical Characterization of Cellulose. In: S. DUMITRIU. *Polysaccharides: structural diversity and functional versatility*. 2 ed. Marcel Decker. p. 123-157, 1998.
- BOLTON, J. R. Electron spin resonance theory. In: WEIL, J. A.; BOLTON, J. R. *Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications*. New York, Wiley, cap. 1, p. 11-61, 1994.
- BONOMI, A. 2008. XVII Workshop – Instrumentação e Automação Agrícola e Agroindustrial. Disponível em: <[http://www.apta.sp.gov.br/cana/anexos/position\\_paper\\_instrumentacao\\_1\\_Bonomi.pdf](http://www.apta.sp.gov.br/cana/anexos/position_paper_instrumentacao_1_Bonomi.pdf)>. Acesso em: 08 mar. 2009.
- BRUGNOLLO, E. D.; PATERNO, L. G.; LEITE, F. L.; FONSECA, F. J.; CONSTANTINO, C. J. L.; ANTUNES, P. A.; MATTOSO, L. H. C. Fabrication and characterization of chemical sensors made from nanostructured films of poly(o-ethoxyaniline) prepared with different doping acids. *Thin Solid Films*, v. 516, p. 3274-3281, 2008.
- CARDONA, C. A.; SANCHEZ, O. J. Energy consumption analysis of integrated flowsheets for production of fuel ethanol from lignocellulosic biomass. *Energy*, v. 31 (13), p. 2447-2459, 2006.
- CARDONA, C.; SANCHEZ, O. 2004. Analysis of integrated flow sheets for biotechnological production of fuel ethanol. In: PRES 2004-XVI International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2004), Prague, Czech Republic.
- CARVALHO, E. R.; FILHO, N. C.; VENANCIO, E. C.; OSVALDO, N. O.; MATTOSO, L. H. C.; MARTIN-NETO, L. Detection of brominated by-products using a sensor array based on nanostructured thin films of conducting polymers. *Sensors*, v. 7, p. 3258-3271, 2007.
- CARVALHO, E. R.; MARTIN-NETO, L.; MILORI, D. M. B. *P. et al.* Interactions of chlorine with tropical aquatic fulvic acids and formation of intermediates observed by fluorescence spectroscopy. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 15, n. 3, p. 421-426, 2004.
- CASTELLAN, A.; GRELLIER, S.; KESSAB, L.; NOURMODE, A.; HANNACHI, Y. Photophysics and photochemistry of a lignin model molecule containing a-carbonyl guaiacyl and 4-hydroxy-3-methoxybenzyl alcohol moieties. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, p. 1131-38, 1996.
- CZECHOWSKI, F.; GOLONKA, I.; JEZERSKI, A. Organic matter transformation in the environment investigated by quantitative electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy: studies on lignins. *Spectrochimica Acta. Part A*, v. 60, 2004, p. 1387-1394.
- EVELEIGH, D. E. Cellulase: a perspective. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A*, v. 321, p. 435-447, 1987.
- FAIX, O. *Holzforschung*, 45, 21, 1991.
- FAIX, O.; ANDERSONS, B.; ZAKIS, G. Determination of carbonyl groups of six round robin lignins by modified oximation and FTIR spectroscopy. *Holzforschung*, v. 52, 268-274, 1998.



- FAIX, O.; BÖTTCHER, J. H. *Holzforschung*, 47, 45, 1991.
- FELIPE, M. G. A. 2006. I Workshop – Produção de Etanol. Disponível em: <[http://www.apta.sp.gov.br/cana/ver\\_work.php?work\\_id=41](http://www.apta.sp.gov.br/cana/ver_work.php?work_id=41)>. Acesso em: 08 mar. 2009.
- FERREIRA, E. J.; PEREIRA, R. C. T.; DELBEM, A. C. B.; OLIVEIRA, O. N.; MATTOSO, L. H. C. Random subspace method for analysing coffee with electronic tongue. *Electronics Letters*, v. 43, p. 1138-1140, 2007.
- FERREIRA, M.; RIUL, A.; WOHNATH, K.; FONSECA, F. J.; OLIVEIRA, O. N.; MATTOSO, L. H. C. High-performance taste sensor made from Langmuir-Blodgett films of conducting polymers and a ruthenium complex. *Analytical Chemistry*, v. 75, p. 953-955, 2003.
- FIALHO, L. L. *Caracterização da matéria orgânica em processo de compostagem por métodos convencionais e espectroscópicos*. 2007. 170 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- FIALHO, L. L.; FRANCISCO, R. A.; SIMÕES, M. L.; DA SILVA, W. T. L.; MARTIN-NETO, L. Interferência da lignina na quantificação de radicais livres no processo de compostagem, VII Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, Florianópolis, 40, 2007.
- FITZPATRICK, J. D.; STEELINK, C. The origin of the paramagnetic species in lignin solutions. Autoreduction of 2,6-dimethoxybenzoquinone and related quinines to radical anions in alkaline solution, *Journal of Organic Chemistry*, v. 37, p. 762-767, 1972.
- GALBE, M.; ZACCHI, G. Simulation of ethanol production processes based on enzymatic hydrolysis of woody biomass. *Computers and Chemical Engineering* 18 (suppl), p. S687-S691, 1994.
- GARBIN, J. R. *Estudos espectroscópicos da fotólise de pesticidas em água na presença de substâncias húmicas*. 2004. 90 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Interunidades (EESC/IFSC/IQSC) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2004.
- GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; MARTIN-NETO, L.; SAAB, S. C.; NOVOTNY, E. H.; MILORI, D. M. B. P.; BAGNATO, V. S.; COLNAGO, L. A.; MELO, W. J.; KNICKER, H. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, <sup>13</sup>C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. *Geoderma*, Amsterdam, v. 118, p. 181-190, 2004.
- HAMES, B. R.; THOMAS, S. R.; SLUITER, A. D.; ROTH, C. J.; TEMPLETON, D. W. Rapid Biomass Analysis. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 105, p. 5-16, 2003.
- HARMS, P.; KOSTOV, Y.; RAO, G. Bioprocess monitoring. *Current Opinion in Biotechnology*, 13, p. 124-127, 2002.
- HOLKER, U.; HÖFER, M.; LENZ, J. Biotechnological advantages of laboratory-scale solid-state fermentation with fungi. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 64, p. 175-186, 2004.
- HOLKER, U.; LENZ, J. Solid-state fermentation – are there any biotechnological advantages? *Current Opinion in Microbiology*, v. 8, p. 301-306, 2005.
- KAMM, B.; GRUBER, P.; KAMM, M. *Biorefineries – Industrial Processes and Products*, vol. 1, Wiley-VCH, 2006.
- KHAN, M. A.; ASHRAF, S. M. Studies on thermal characterization of lignin substituted phenol formaldehyde resin as wood adhesives. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 89, p. 993-1000, 2007.
- KHANAHMADI, M. *et al.*, Bed moisture by monitoring of air stream temperature rise in packed-bed solid-state fermentation. *Chemical Engineering Science*, v. 61, p. 5654-5663, 2006.
- KLEINERT, M.; BARTH, T. Towards a Lignocellulosic Biorefinery: Direct One-Step Conversion of Lignin to Hydrogen-Enriched Biofuel. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 1371-1379, 2008.
- KNAUF, M.; MONIRUZZAMAN, M. Lignocellulosic biomass processing: A perspective. *International Sugar Journal*, v. 106, n. 1263, p. 147-150, 2004.
- LEE, D.; YU, A. H. C.; SADDLER, J. N. Evaluation of cellulase recycling strategies for the hydrolysis of lignocellulosic substrates. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 45, p. 328-336, 1995.
- LYND, L. R.; WYMAN, C. E.; CHERNGROSS, T. O. Biocommodity engineering. *Biotechnology Progress*, v. 15, p. 777-793, 1999.
- MACEDO, I. C. 2003. Estado da arte e tendências das tecnologias para energia. Disponível em: <[http://www.finep.gov.br/fundos\\_atoriais/et\\_energ/documentos/et\\_energ03estado\\_arte.pdf](http://www.finep.gov.br/fundos_atoriais/et_energ/documentos/et_energ03estado_arte.pdf)>. Acesso em: 08 mar. 2009.
- MARTIN-NETO, L.; ANDRIULO, A. E.; TRAGHETTA, D. G. Effects of cultivation on ESR spectra of organic matter from soil size fractions of a Mollisol, *Soil Science*, v. 157, p. 365-372, 1994.
- MARTIN-NETO, L.; ROSSEL, R.; SPOSITO, G. Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence. *Geoderma*, Amsterdam, v. 81, n. 3/4, p. 305-311, 1998.
- MARTIN-NETO, L.; TRAGHETTA, D. G.; VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; SPOSITO, G. On the interaction mechanisms of atrazine and hydroxyatrazine with humic substances. *Journal of Environmental Quality*, v. 30, p. 520-525, 2001.
- MARTIN-NETO, L.; VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S. (editores) *Instrumentação avançada em ciência do solo*.



- Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, 2007. 438 p. ISBN: 85-86463-14-0.
- MES-HARTREE, M.; HOGAN, C. M.; SADDLER, J. N. Recycle of enzymes and substrate following enzymatic hydrolysis of steam-pretreated aspenwood. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 30, 558-564, 1987.
- MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUCK, J.; BAGNATO, V. S. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Science*, v. 167, n. 11, p. 739-749, 2002.
- NAGEL, F.-J. J. I. *et al.* Temperature control in a continuously mixed bioreactor for solid-state fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 72, n. 2, p. 219-230, 2001.
- NAGLE, N.; IBSEN, K.; JENNINGS, E. A process economic approach to develop a dilute-acid cellulose hydrolysis process to produce ethanol from biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 77-79, p. 595-607, 1999.
- OGIER, J. C.; BALLERINI, D.; LEYGUE, J.-P.; RIGAL, L.; POURQUIÉ, J. Production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique. *Oil Gas Sci Technol*, v. 54, n. 1, p. 67-94, 1999.
- OLIVEIRA, A. B. Comunicação Pessoal. 2009.
- PENA y LILLO, M. *et al.* Indirect measurement of water content in a aseptic solid substrate cultivation pilot-scale bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 76, n. 1, p. 44-51, 2001.
- PINTO, G. A. *Biorrefinaria de soro de queijo: engenharia de bioprocessos e sistemas aplicada à transformação de um resíduo poluente em produtos com valor agregado*. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- PINTO, G. A.; GIORDANO, R. L. G.; GIORDANO, R. C. Remote engineering for a cheese whey biorefinery: an Internet-based application for process design, economic analysis, monitoring, and control of multiple plant sites. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, v. 32, p. 69-78, 2009.
- PRESTON, C. M. Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. *Soil Science*, v. 161, n. 3, p. 144-166, 1996.
- RAHARDJO, Y. S. P.; TRAMPER, J.; RINZEMA, A. Modeling conversion and transport phenomena in solid-state fermentation: A review and perspectives. *Biotechnology Advances*, v. 24, p. 161-179, 2006.
- RIUL, A.; MALMEGRIM, R. R.; FONSECA, F. J.; MATTO-SO, L. H. C. An artificial taste sensor based on conducting polymers. *Biosensors & Bioelectronics*, v. 18, p. 1365-1369, 2003.
- RUDNITSKAYA, A.; LEGIN, A. Sensor systems, electronic tongues and electronic noses, for the monitoring of biotechnological processes. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 35, p. 443-451, 2008.
- SAAB, S. C.; CONCEIÇÃO, M.; MARTIN-NETO, L. Espectroscopia de FTIR e EPR em solos inteiros (gleissolos) e ácidos húmicos. In: Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária, 2, 2000, São Carlos, SP. *Anais...* São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 1998, p. 366-370.
- SADHUKHAN, M. A.; MUSTAFA, N.; MISAILIDIS, F.; MATEOS-SALVADOR, C.; DU, G. M. Campbell Value analysis tool for feasibility studies of biorefineries integrated with value added production. *J. Chemical Engineering Science*, v. 63, p. 503-519, 2008.
- SARGANTANIS, J. *et al.* Effect of operating conditions on solid substrate fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 42, n. 2, p. 149-158, 1993.
- SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. *Humic substances chemistry and reactions: soil organic matter*. New York: Elsevier, p. 319, 1978.
- SENDICH, E. D.; DALE, B. E.; KIM, S. Comparison of crop and animal simulation options for integration with the biorefinery. *Biomass and Bioenergy*, v. 32, p. 1162-1174, 2008.
- SENESE, N. Application of electron spin resonance (ESR) spectroscopy in soil chemistry. *Adv. Soil. Sci.*, v. 14, p. 77-130, 1990.
- STEVENSON, F. J. *Humus Chemistry: genesis, composition, reactions*, 2. ed. New York: John Wiley, p. 496, 1994.
- SUN, X. F.; XU, F.; SUN, R. C.; GENG, Z. C.; FOWLER, P.; BAIRD, M. S. Characteristics of degraded hemicellulosic polymers obtained from steam exploded wheat straw. *Carbohydrate Polymers*, v. 60, p. 15-26, 2005.
- TUCKER, M. P.; NGUYEN, Q. A.; EDDY, F. P.; KADAM, K. L.; GEDVILAS, L. M.; WEBB, J. D. Fourier Transform Infrared Quantitative Analysis of Sugars and Lignin in Pretreated Softwood Solid Residues. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 91-93, p. 51-61, 2001.
- UIHLEIN, A.; SCHEBEK, L. *Environmental impacts of a lignocellulose feedstock biorefinery system: an assessment*, 2009.
- VEALE, E. L.; IRUDAYARAJ, J.; DEMIRCI, A. An on-line approach to monitor ethanol fermentation using FTIR spectroscopy. *Biotechnology Progress*, v. 23, p. 494-500, 2007.
- VOJINOVI, V.; CABRAL, J. M. S.; FONSECA, L. P. Real-time bioprocess monitoring Part I: In situ sensors. *Sensors and Actuators B*, v. 114, p. 1083-1091, 2006.



- WADA, M.; HEUX, L.; SUGIYAMA, J. Polymorphism of Cellulose I Family: Reinvestigation of Cellulose IV. *Bio-macromolecules*, v. 5, p. 1385-1391, 2004.
- WALKER, L. P.; WILSON, D. B. Enzymatic hydrolysis of cellulose: An Overview. *Bioresource Technology*, v. 36, p. 3-14, 1991.
- WEBER, F. J. *et al.* A simplified material and energy balance approach for process development and scale-up of coniothyrium minutans conidia production by solid-state cultivation in a packed-bed reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 65, n. 4, p. 447-458, 1999.
- WOOLEY, R.; PUTSCHE, V. 1996. Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components. *National Renewable Energy Laboratory*, Golden, CO, USA, 38 p.
- WYMAN, C. E. Biomass ethanol: technical progress, opportunities, and commercial challenges. *Annual Review of Energy and the Environment*, v. 24, p. 189-226, 1999.
- ZAKIS, G. I. *Functional Analysis of Lignins and Their Derivatives*. Tappi Press, Atlanta, GA, 1994.