

MÉTODOS DE PRÉ-TRATAMENTOS DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA PRODUÇÃO DE BIOETANOL

Vânia A. de SÁ¹ e Maria L. BIANCHI²

- 1- Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Alagoas, Rio Largo, Alagoas
- 2- Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais

Resumo: Os biocombustíveis produzidos a partir de diferentes materiais lignocelulósicos, como a madeira, resíduos agrícolas e/ou florestais, surgem como alternativas promissoras à demanda por combustíveis fósseis. As etapas de produção de bioetanol de segunda geração são: Pré-tratamento da biomassa; hidrólise; fermentação e destilação. Os materiais lignocelulósicos, devido a sua constituição química e natureza recalcitrante, dificultam efetivamente a etapa de hidrólise (enzimática ou ácida), que converte os polissacarídeos em monossacarídeos disponíveis para a fermentação. O pré-tratamento objetiva, genericamente, tornar os materiais lignocelulósicos mais reativos e digestíveis, com menor degradação dos açúcares. Nesta revisão são apresentados vários métodos de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica para conversão em bioetanol encontrados na literatura.

Palavras - chave: Etanol celulósico, recalcitrância da biomassa lignocelulósica, pré-tratamento de biomassa vegetal.

Abstract: Biofuels produced from different lignocellulosic materials such as wood, agricultural residues and / or forestry emerge as promising alternatives to the demand for fossil fuels. The second-generation bioethanol production steps are: Pre-treatment of biomass; hydrolysis; fermentation and distillation. The lignocellulosic materials, due to their chemical constitution and recalcitrant nature effectively hinder the hydrolysis step (enzymatic or acidic) that converts polysaccharides into monosaccharides available for fermentation. The objective of pretreatment, generally make the lignocellulosic material more reactive and digestible, with less degradation of sugars. This review presents various methods of pretreatment lignocelulósica biomass for bioethanol conversion in the literature.

Keyword: Cellulosic ethanol, recalcitrance of lignocellulosic biomass, Pretreatment of biomass.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, devido às preocupações com o aumento da demanda de energia, aumento no preço dos barris de petróleo, das especulações de esgotamento de reservas de combustíveis fósseis e da maior preocupação ambiental, têm se fortalecido as atenções nas fontes alternativas de energia com menor potencial poluidor que podem substituir as fontes de energia não renováveis (WAN e LI, 2011). Neste contexto, a biomassa lignocelulósica é um recurso renovável abundante e disponível (KUMAR e PARIKH, 2015), e pode ser uma alternativa viável para produção de energia limpa e renovável.

A produção de bioetanol consiste, essencialmente, da fermentação de açúcares por meio de leveduras. As tecnologias atualmente empregadas na produção de bioetanol podem seguir duas vias. Na primeira, os açúcares acessíveis à fermentação são obtidos diretamente



da matéria-prima, principalmente, da cana-de-açúcar, do milho, da beterraba, entre outras fontes (etanol de primeira geração). A outra via para a produção de etanol exige várias etapas que envolvem basicamente pré-tratamento, hidrólise e fermentação. A hidrólise da biomassa celulósica gera açúcar em forma monomérica (glicose), a qual pode ser fermentada e produzir etanol (OGEDA e PETRI, 2010).

A produção de bioetanol de biomassa lignocelulósica, denominada de etanol de segunda geração, permite o emprego de uma gama de matérias-primas, tais como: culturas anuais, resíduos agrícolas (palha de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, etc), madeiras de reflorestamentos, resíduos florestais, resíduos agroindustriais, entre outras (SUN e CHENG, 2002).

A biomassa vegetal é composta basicamente por celulose, hemiceluloses, lignina e pectinas. Entre esses componentes, a celulose e as hemiceluloses são polímeros de açúcares que podem ser hidrolisados e formar açúcares fermentáveis. A lignina forma uma cobertura de proteção, o qual protege a celulose e as hemiceluloses da degradação por vários microrganismos. A presença de lignina dificulta a hidrólise enzimática da celulose e das hemiceluloses (CHATURVEDI e VERMA, 2013). Assim, o pré-tratamento objetiva, genericamente, remover a lignina e tornar os açúcares acessíveis aos agentes de hidrólise, buscando por melhores rendimentos.

Neste contexto, o objetivo desta revisão foi discutir os vários métodos de processo de pré-tratamento de biomassa apresentados na literatura recente, que apresenta o uso destas tecnologias para pré-tratamento de várias biomassas lignocelulósicas.

2. CONVERSÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA EM BIOETANOL

As tecnologias atualmente empregadas para a obtenção de etanol pelos processos de primeira e segunda geração tratam-se, essencialmente, da fermentação de açúcares por meio de leveduras, e tem como produtos resultantes, o etanol e CO₂. No processo de primeira geração o açúcar é obtido diretamente da matéria-prima, assim como o caldo da cana-de-açúcar, ou por meio da sacarificação do amido, no caso do milho (ROSA e GARCIA, 2009). Já o processo de obtenção de bioetanol de segunda geração envolve etapas mais complexas: inicialmente é importante uma etapa de pré-tratamento da biomassa, que consiste em tornar o material mais digestível e reativo. Em seguida, este material passa por hidrólise dos polissacarídeos, com utilização de rotas ácidas ou enzimáticas que remove a lignina e promove a quebra dos carboidratos, gerando mono e dissacarídeos que serão utilizados na fermentação microbiana pelas leveduras (ROSA e GARCIA, 2009). Em contrapartida, a hidrólise da lignina e das hemiceluloses gera açúcares e subprodutos (principalmente, difenóis, derivados de fenilpropano, cetonas, furfural e ácido acético), que muitas vezes inibem a fermentação microbiana da glicose (OGEDA e PETRI, 2010). Como a ação dessas leveduras não permite concentração de etanol em solução aquosa superior a 10% é preciso eliminar a água pelo processo de destilação.

O esquema dos processos de obtenção de bioetanol de materiais lignocelulósicos por meio de hidrólise está apresentado na Figura 1.

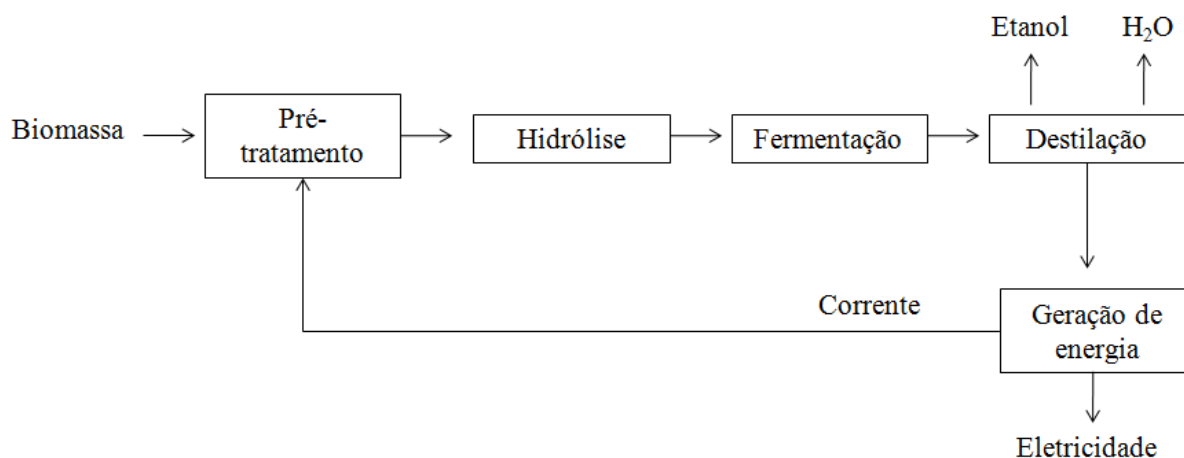


Figura 1. Esquema de produção do etanol de 2ª geração (adaptado de Hamelinck et al., 2005).

3. COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Os materiais lignocelulósicos são compostos basicamente por substâncias macromoleculares, formado pelos polissacarídeos celulose e hemiceluloses (cerca de 70% da massa seca), e a macromolécula lignina, aos quais se encontram unidos por ligações covalentes e de hidrogênio (LEE, 1997). Em menores proporções, e dependendo da origem do vegetal, também são encontradas substâncias de baixo peso molecular, divididos entre as de origem orgânica, como resinas, ácidos graxos, fenóis e taninos, e os de origem inorgânica (minerais ou cinzas), que ocorrem em pequenas proporções, podendo incluir os óxidos de cálcio, potássio, fósforo, magnésio, sílica, entre outros (FENGEL e WENEGER, 1984).

4. RECALCITRÂNCIA DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Para a produção de bioetanol a partir de materiais lignocelulósicos é necessário obtenção de açúcares em forma de monômeros para condução da fermentação. No entanto, os açúcares dessas matérias-primas, encontram-se na forma de polímeros (celulose e hemiceluloses) associados entre si e recobertos por uma macromolécula aromática complexa (lignina), formando a microfibrila celulósica, que constitui a parede celular. Devido à sua interação intermolecular e completa ausência de água na estrutura da microfibrila, a celulose apresenta estrutura bastante recalcitrante, sendo resistente a transformação e difícil de ser desestruturada. A forte associação entre estes componentes impõe dificuldades para conversão dos açúcares constituintes em forma de monômeros com elevado grau de pureza para a produção de bioetanol por via fermentativa (CANILHA et al., 2009 e SANTOS et al., 2012).

5. PRÉ-TRATAMENTOS DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Os materiais lignocelulósicos, devido a sua constituição química e natureza recalcitrante, devem passar por um processo de pré-tratamento antes da etapa de hidrólise, que converte os polissacarídeos em monossacarídeos disponíveis para a fermentação. Este processo objetiva, genericamente, tornar os materiais lignocelulósicos mais reativos e digestíveis, com menor degradação dos açúcares; perturbar ou remover a estrutura da lignina; perturbar ou remover as estruturas das hemiceluloses; reduzir a cristalinidade e o grau de polimerização da celulose; aumentar a porosidade do material a ser hidrolisado. Existem

diversos tipos de pré-tratamentos, com diferentes rendimentos e efeitos distintos sobre a biomassa e conseqüente impacto nas etapas subsequentes (SANTOS et al., 2012).

A Figura 2 representa de forma simplificada o efeito do pré-tratamento dos materiais lignocelulósicos.

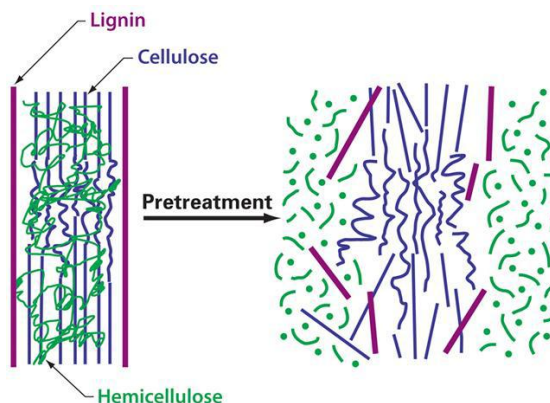


Figura 2. Efeito do pré-tratamento nos materiais lignocelulósicos (Mosier et al., 2005).

Em geral, os métodos de pré-tratamento se enquadram em quatro categorias diferentes, incluindo física, química, físico-química e biológica (MOOD et al., 2013).

5.1 Pré-tratamento físico

5.1.1 Fragmentação mecânica

Os materiais lignocelulósicos na sua forma sólida devem passar por uma etapa de fragmentação mecânica por meio de moagem ou trituração. Este processo é aplicado com o objetivo de aumentar a área superficial e reduzir a cristalinidade da celulose. Após a moagem ou trituração, o tamanho dos materiais é geralmente reduzido de 10-30 mm para 0,2-2 mm (KUMAR et al., 2009).

5.1.2 Explosão a vapor (Steam explosion)

A explosão a vapor é o método mais comumente utilizado para tratar a biomassa lignocelulósica, principalmente em escala comercial. Neste método a biomassa triturada é mantida em reatores e tratada com vapor saturado sob alta pressão e, em seguida a pressão é reduzida abruptamente e o material é exposto à pressão atmosférica. Esta modificação provoca uma violenta explosão, o que resulta no rompimento das ligações estruturais do material lignocelulósico (PEREIRA Jr et al., 2008). O processo é tipicamente iniciado a uma temperatura que varia de 160 a 260° C, com pressão de 0,69-4,83 MPa, durante um período que pode variar de segundos a alguns minutos.

A alta pressão e o vapor modificam radicalmente a estrutura da parede celular das plantas, provocando hidrólise parcial das hemiceluloses e deixando uma fração insolúvel em água composta de celulose, hemiceluloses remanescentes e lignina quimicamente modificada (RAMOS, 2003). Uma fase líquida extraível também é formada e é composta por xiloses, açúcares em forma de oligossacarídeos, ácidos urônicos e ácido acético (PEREIRA Jr et al., 2008). A remoção da lignina é limitada neste processo, mas ela é redistribuída nas superfícies das fibras, como resultado das reações de fusão e de despolimerização (KUMAR, et al, 2009). Uma etapa subsequente pode ser utilizada para remover a lignina com utilização de solução



alcalina, dioxano, etanol, ou agentes oxidantes, tais como o peróxido de hidrogênio alcalino e clorito de sódio (RAMOS, 2003).

A remoção das hemiceluloses e a redistribuição da lignina sobre as fibras aumentam a área superficial da celulose, deixando-a mais acessível para o processo de hidrólise (ácida ou enzimática). Na tecnologia de explosão de vapor, a recuperação das pentoses no fluxo de líquido ocorre no intervalo de 45 a 65%, e quando catalisada, ocorre um aumento de 80-90%. A retenção da celulose, a fração sólida, em ambos os casos, é superior a 90% em relação à estrutura original (PEREIRA Jr et al., 2008).

Além dos fatores vapor e pressão, podem ser utilizados produtos químicos associados no processo com a finalidade de melhorar a desestruturação dos componentes químicos dos materiais lignocelulósicos, a fim de torná-los mais acessíveis para a etapa de hidrólise.

Algumas limitações deste método são a incompleta ruptura das ligações que envolvem a lignina e a geração de subprodutos tóxicos que podem afetar negativamente as etapas subsequentes (hidrólise e fermentação). Normalmente, para minimizar os efeitos negativos, o material pré-tratado é lavado com água. Esse processo diminui o rendimento total de sacarificação por meio da remoção de açúcares solúveis gerados pela hidrólise das hemiceluloses (KUMAR, et al., 2009).

5.1.3 Hidrotérmico ou termo-hidrólise

O pré-tratamento hidrotérmico é semelhante ao método de explosão a vapor, porém, este utiliza a água como meio térmico, sob alta pressão. Com uma maior injeção de água, a solubilização do material lignocelulósico é maior que a explosão a vapor. Em comparação com outras tecnologias, o processo hidrotérmico apresenta as seguintes vantagens: a) não utiliza produtos químicos extras adicionados ao material a ser tratado; b) nenhum material corrosivo para a construção do reator; e c) São formados menos subprodutos indesejáveis (LI et al., 2013).

O pré-tratamento hidrotérmico utiliza elevadas temperaturas (160-240°C) e pressões (1,0 - 3,5 MPa). O tempo de reação nos tratamentos hidrotérmicos varia de segundos a horas, que pode ser determinado de acordo com a temperatura de operação (CARVALHEIRO et al., 2008; SANTOS et al., 2012). A auto-hidrólise das ligações dos materiais lignocelulósicos ocorre a partir dos íons hidrônios gerados pela água. A água líquida em altas temperaturas apresenta um nível elevado de íons hidrônios, que atuam como um ácido capaz de hidrolisar os polissacarídeos da biomassa. O próton formado catalisa ainda mais a deacetilação e a hidrólise. Assim, as reações de extração são consideradas autocatalíticas (XIAO et al, 2013).

Para temperaturas inferiores a 100°C, não há efeito hidrolítico do material, enquanto que acima de 220°C pode iniciar a degradação da celulose. Em temperaturas de 240-250°C, as reações de pirólise podem ocorrer (CARVALHEIRO et al., 2008 e SANTOS et al., 2012).

Petersen e Meyer (2009) estudaram a otimização do pré-tratamento hidrotérmico de palha de trigo para a produção de etanol. Os experimentos mostraram que as melhores condições de pré-tratamento foram de 195°C durante 6 a 12 min, obtendo-se uma recuperação de aproximadamente 70% de hemicelulose, 94% de celulose, sendo que 89% desta celulose pode ser convertida em etanol.

Schultz-Jensen et al. (2013), estudaram o efeito de cinco pré-tratamentos da alga *Chaetomorpha linum* para produção de etanol. No tratamento hidrotérmico utilizaram os seguintes parâmetros: 40 gramas de material seco em 1 litro de água; temperaturas de 180, 190 e 200°C, respectivamente; pressões de 10,0, 12,5 e 15,5 bars, respectivamente; período de reação de 10 minutos. Depois a pressão foi reduzida a condição atmosférica. A autoclave foi



operada sob agitação contínua. A maior concentração de glucana (64g/100g de biomassa seca) foi obtida na temperatura de 200°C. Observou-se ainda que o pré-tratamento hidrotérmico provocou redução nas concentrações da xilana, arabinana, devido a hidrólise e a degradação térmica.

5.2 Pré-tratamento químico

Existem vários tipos de pré-tratamentos químicos de materiais lignocelulósicos, contudo os principais agentes químicos utilizados são: ácidos, álcalis, gases, agentes oxidantes, solventes, etc. (PEREIRA Jr et al., 2008). Embora possa obter alta eficiência, neste processo é necessário que as plantas sejam construídas com materiais altamente resistentes às condições drásticas de reação, especialmente no que se refere a corrosões por ácidos.

5.2.1 Pré-tratamento ácido

Atualmente, os ácidos têm despertado interesse no tratamento de materiais lignocelulósicos para a produção de bioetanol, por promover resultados satisfatórios na hidrólise das hemiceluloses e no ataque às ligações da lignina. Os ácidos mais empregados no pré-tratamento de biomassa são: ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorídrico e o ácido fosfórico.

Os pré-tratamentos ácidos apresentam vantagens em relação aos processos alcalinos por serem altamente reativos, apresentam alta eficiência em converter a maior parte da hemicelulose em açúcares solúveis e fermentescíveis, melhora significativamente a hidrólise da celulose e são relativamente mais baratos. O rendimento em açúcares para a fermentação aumenta significativamente. No entanto, o processo gera produtos químicos (como furfural e componentes fenólicos), que são indesejáveis nos processos subsequentes (MOSIER et al., 2005; PEREIRA Jr et al., 2008; KUMAR, et al., 2009).

Os tratamentos podem ser feitos com ácidos concentrados ou com ácidos diluídos. Os ácidos concentrados, tais como H_2SO_4 e o HCl, têm sido utilizados frequentemente no tratamento de materiais lignocelulósicos. Embora eles sejam fortes agentes na hidrólise da biomassa, os ácidos concentrados são tóxicos, corrosivos e perigosos e, portanto, necessitam de reatores resistentes a corrosão, o que torna o processo de pré-tratamento muito caro. Além disso, o ácido concentrado deve ser recuperado depois da hidrólise para tornar o processo economicamente viável (KUMAR et al., 2009).

A hidrólise com ácido diluído tem sido desenvolvida com sucesso para pré-tratamento de materiais lignocelulósicos. Neste método, o ácido é utilizado em baixas concentrações, a uma temperatura elevada para dissolver hemiceluloses das paredes celulares da biomassa, tornando as celuloses mais acessíveis para a etapa de hidrólise ácida ou enzimática (ALVIRA et al., 2010).

As condições de processamento podem ser ajustadas de acordo com o tipo de matéria-prima, da temperatura, do tempo de reação, etc. A concentração do ácido varia desde 0,1 a 5%, a temperatura de 110 a 220°C, e tempo de reação de 10 a 180 minutos. Vários estudos indicam que o pré-tratamento realizado com mais de uma fase pode atingir maior eficiência, causando uma redução do consumo de enzimas ou de reagentes químicos durante a fase de hidrólise (MOSIER et al., 2005).

Kumar e Parikh (2015) aplicaram pré-tratamento em palha de arroz e bagaço de cana com ácido diluído com concentração de 1,5% de H_2SO_4 , a 121°C, durante 10, 30, e 60 min, e uma razão de líquido para sólido de 1:10. Após tratamento com ácido, houve um aumento da



holocelulose (principalmente a celulose) das biomassas, com remoção quase completa de hemicelulose, já a maioria do teor de lignina ficou retida.

5.2.2 Pré-tratamento alcalino

O pré-tratamento alcalino é frequentemente utilizado para aumentar a digestibilidade dos materiais lignocelulósicos, devido sua alta capacidade de hidrolisar as hemiceluloses e desestruturar as ligações da lignina. Este tratamento provoca um inchamento da fibra, aumentando a área superficial interna e diminuindo a cristalinidade da celulose. As bases mais empregadas no pré-tratamento de materiais lignocelulósicos são os hidróxidos de sódio, potássio, cálcio e amônio. Estas bases removem completamente a lignina e parcialmente a hemicelulose, deixando a celulose livre para as reações de hidrólise.

Os processos alcalinos utilizam temperaturas e pressões mais baixas se comparado com outras tecnologias. Eles podem ser realizados em condições ambientais, mas o tempo de reação é superior.

Comparado com os processos ácidos, este método causa menor degradação dos açúcares, é menos corrosivo, portanto tem menor gasto com reatores, e permite recuperação ou regeneração dos sais. Em contrapartida, os compostos empregados são mais caros e são utilizados em concentrações maiores. Outro problema está relacionado com possíveis problemas ambientais, podendo elevar os custos com tratamento dos resíduos. Também pode haver problemas a própria biomassa, que pode absorver as bases e dificultar a fermentação (HAMELINCK et al., 2005). A degradação da lignina gera subprodutos em forma de monômeros e oligômeros fenólicos que afetam negativamente o processo de fermentação.

Dentre as diferentes bases empregadas, o hidróxido de sódio tem sido o mais estudado. As condições normalmente utilizadas neste pré-tratamento são os seguintes: concentração de NaOH entre 8 e 12% da massa seca, tempo de reação de 30 a 60 minutos e temperatura de 80 a 120°C (MOSIER et al., 2005). A desvantagem deste processo está relacionada com o preço da soda cáustica e a dificuldade da sua recuperação, o que eleva ainda mais os custos (HAMMELINK et al, 2005;. SUN e CHENG, 2002).

No entanto, o hidróxido de cálcio tem demonstrado ser um agente de pré-tratamento eficaz. Além de ser mais um produto mais barato que o hidróxido de sódio, o cálcio pode ser facilmente recuperado. Neste pré-tratamento de biomassa, o hidróxido de cálcio é dissolvido em água (forma uma pasta), depois é pulverizado sobre o material lignocelulósico. Em seguida, esta mistura é armazenada por um período que varia de horas a semanas. Se aumentar a temperatura, o tempo de reação é reduzido. O tamanho das partículas da biomassa é de aproximadamente 10 mm, ou menor (KUMAR et al., 2009).

Kumar e Parikh (2015) aplicaram pré-tratamento alcalino em palha de arroz e bagaço de cana à temperatura ambiente, com 0,5% de NaOH, a uma razão de sólido para líquido de 1:20, durante 24 h. A deslignificação alcalina da biomassa aumentou a disponibilidade de celulose, com perda marginal das hemiceluloses e aumentou em mais de 70% a remoção da lignina.

5.2.3 Deslignificação oxidativa

Deslignificação oxidativa envolve o tratamento de biomassa com agentes oxidantes, tais como o ozônio, peróxido de hidrogênio e oxigênio (BADIEI et al., 2014). O processo oxidante pode ser uma boa alternativa no pré-tratamento de materiais lignocelulósicos por atacarem a estrutura da lignina. O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é um dos oxidantes mais versáteis que existem. Algumas vezes o oxidante não é seletivo, causando perdas de celulose



e hemicelulose, além da possível formação de inibidores, dependendo de qual oxidante é utilizado (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009).

Quanto à sua reatividade, o H_2O_2 tem efeito sobre a lignina tanto em meio básico, quanto em meio ácido. Na reação com peróxido de hidrogênio sob condições alcalinas, a espécie ativa presente é o ânion hidroperóxido (HOO^-), que tem um comportamento oxidante efetivo na remoção de estruturas da lignina constituídas por quinonas e carbonilas, através da adição nucleofílica (GIERER, 1982). O pré-tratamento em meio básico ocorre em pH ajustado para 11,5, onde o ânion hidroperóxido pode reagir com o H_2O_2 não dissociado para formar um radical hidroxila altamente reativo (OH^\cdot) e superóxido (O_2^-). A diminuição na eficiência da deslignificação e da sacarificação do material tratado com pH menor que 11,5 parece eliminar a possibilidade da oxidação direta significativa da lignina pelo OOH^\cdot , porque sua concentração na mistura da reação seria aumentada em pH maiores que 11,5 (RABELO, 2010). As reações ocorrem em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio na temperatura de 25°C.

No processo de deslignificação com H_2O_2 em meio ácido a espécie ativa é o cátion hidroxônio (OH^+). Neste método as reações ocorrem em condições razoáveis de pH e sob temperaturas mais elevadas se comparado ao processo em meio básico.

Como limitação do tratamento com oxidantes a base de peróxidos de hidrogênio, é que se não tiver controle do processo de oxidação, pode causar perdas e alterações na celulose e nas hemiceluloses.

No tratamento com ozônio ocorre o ataque seletivo da lignina, enquanto que as hemiceluloses e celulose não são degradadas. Oxidações de ozonólise são realizadas à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Um dos fatores limitante deste tratamento é o elevado preço do ozônio (BADIEI et al., 2014).

5.2.4 Organossolvente

O organossolvente (organosolv) é um método promissor que tem demonstrado alto potencial de utilização no pré-tratamento de materiais lignocelulósicos. Neste processo os solventes orgânicos são misturados com catalisadores ácidos (HCl ou H_2SO_4) para dissolver a lignina e as hemiceluloses. Os solventes habitualmente utilizados são o metanol, etanol, acetona, etilenoglicol, trietilenoglicol e o álcool tetrahidrofurfuril (KUMAR et al., 2009).

As vantagens do pré-tratamento organossolvente incluem: a capacidade de aplicação em variados tipos de matérias-primas; produção de alta qualidade dos subprodutos da lignina; capacidade de reciclar facilmente os solventes (por exemplo, o etanol), e; menor degradação da celulose. No entanto, este pré-tratamento é limitado devido aos altos custos com operação e com solventes orgânicos (ZHAO, CHENG, e LIU 2009). Além disso, o problema da geração de inibidores tóxicos ainda não foi resolvido (PEREIRA Jr et al., 2008).

5.3 Pré-tratamentos combinados

5.3.1 Ammonia Fiber Explosion (AFEX)

O pré-tratamento AFEX é um método físico-químico bastante similar ao método de explosão a vapor. No pré-tratamento AFEX a biomassa fica exposta à amônia líquida sob temperatura moderada (60 - 100°C), alta pressão (250-300 psi), durante um período de tempo e, em seguida, a pressão é reduzida abruptamente (TONG et al., 2013). Num processo típico de AFEX, a dosagem da amônia líquida é de 1-2 kg de amônia / kg de biomassa seca, a uma temperatura de 90°C e tempo de permanência de 30 minutos (KUMAR et al., 2009). Este método aumenta a área superficial e melhora a digestibilidade e acessibilidade da celulose



para a hidrólise, pode melhorar significativamente a taxa de fermentação de materiais, como exemplos algumas herbáceas e gramíneas. Além disso, não são gerados subprodutos químicos tóxicos que afetam as etapas subsequentes (KUMAR et al., 2009).

Entretanto não remove significativamente as hemiceluloses, o que pode reduzir a acessibilidade da enzima e rendimento final de açúcar (ZHANG et al. 2007), e não são muito eficientes no tratamento de biomassa lignocelulósica com alto teor de lignina, como madeiras e cascas de nozes. Algumas desvantagens do processo estão relacionadas com o alto custo da amônia.

5.3.2 Explosão de CO₂

O processo de explosão de CO₂ é uma adaptação do método de explosão a vapor e parecido com o método AFEX, tendo como maior diferença o fluido utilizado na reação (CO₂).

Esta combinação vai gerar ácidos capazes de hidrolisar as hemiceluloses. O CO₂ em forma de ácido carbônico, quando dissolvido em água, aumenta a taxa de hidrólise. Este método apresenta como principais vantagens o aumento da área superficial acessível para a hidrólise, a não formação de subprodutos tóxicos que afetam as etapas subsequentes, a boa relação custo-benefício, se comparado ao processo AFEX, e o menor consumo de energia, quando comparado ao processo de explosão a vapor. Entretanto, além da exigência de altas pressões, este método não afeta a estrutura da lignina (HAMELINCK et al., 2005, KUMAR et al., 2009).

6. CONCLUSÕES

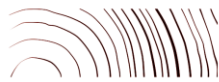
Métodos de pré-tratamento da biomassa são extremamente importantes no processo de produção de bioetanol de segunda geração, e há uma necessidade crítica de se entender melhor os fundamentos de vários processos para se fazer uma escolha apropriada. A escolha dependerá, essencialmente, da natureza / fonte do material a ser tratado, bem como da utilização do material hidrolisado. Além disso, a escolha do método de pré-tratamento deve considerar os efeitos sobre o rendimento dos monômeros de açúcar fermentáveis, evitar a degradação dos açúcares derivados das hemiceluloses e minimizar a formação de compostos inibidores da fermentação. Outro fator relevante na escolha do método é a relação dos custos para implementação, visto que o pré-tratamento é uma etapa de encarece o processo de produção de bioetanol.

7. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas (FAPEAL), pelo apoio e suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVIRA, P., TOMÁS-PEJÓ, E., BALLESTEROS, M., NEGRO, M.J.. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. *Bioresour. Technol*, v. 101, p. 4851–4861, 2010.



BADIEI, M ; ASIMB, N; JAHIMA, J. M.; SOPIAN, K. Comparison of Chemical Pretreatment Methods for Cellulosic Biomass. APCBEE Procedia, n. 9, p. 170 – 174, 2014.

CANILHA et al. Sacarificação da biomassa Lignocelulósica através de pré-hidrólise Ácida seguida por hidrólise enzimática: Uma estratégia de “desconstrução” da Fibra vegetal. Revista Analytica , n. 44, p. 48-53, 2010.

CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; GÍRIO, F. M. Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. Journal of Scientific & Industrial Research, v. 67, p.849-864, 2008.

CHATURVEDI, V.; VERMA, P. An overview of key pretreatment processes employed for bioconversion of lignocellulosic biomass into biofuels and value added products. 3 Biotech, v. 3, p. 415–431, 2013.

FENGEL, D. E.; WEGENER, G. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin: Walter de Gruyter, 1989, 613 p.

GIERER, J. The chemistry of delignification. A general concept. Part II. Holzforschung. V. 36, p. 55-64, 1982.

HAMELINCK, C. N. et al. Etanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short, middle and long term. Biomass and Bioenergy, v. 28, p. 384-410, 2005.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. Bioresource Technology, n. 100, p. 10-18, 2009.

KUMAR, A. K. e PARIKH, B. S. Cellulose-degrading enzymes from *Aspergillus terreus* D34 and enzymatic saccharification of mild-alkali and dilute-acid pretreated lignocellulosic biomass residues. Bioresources and Bioprocessing , v. 2, n. 7, p. 1-13, 2015.

KUMAR,P.; BARRETT, D. M.; DELWICHE,M. J.; STROEVE, P. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. Industrial & Engineering Chemistry Research , v.8, n. 48, p. 3713–3729, 2009.

LEE, J. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. Journal of Biotechnology, v. 56, p. 1-24, 1997.

LI, H. Q.; CHENG-LAN LI, TAO SANG AND JIAN XU. Pretreatment on *Miscanthus lutarioriparius* by liquid hot water for efficient ethanol production. Biotechnology for Biofuels, v. 6, n. 76. P. 1-10, 2013.

MOOD, S. H et al. Lignocellulosic biomass to ethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. Renew Sustain Energy Rev, n. 27, p. :77–93, 2013.

MOSIER, N., WYMAN, C., DALE, B., ELANDER, R., LEE, Y.Y., HOLTZAPPLE, M. e LADISCH, M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. Bioresource Technology, v. 96, p. 673-686, 2005.



OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. *Quim. Nova*, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.

PEDERSESN, M. e MEYER, A. S. Influence of substrate particle size and wet oxidation on physical surface structures and enzymatic hydrolysis of wheat straw. *Biotech. Progress*, v. 5, p. 399-408, 2009

PEREIRA Jr., N.; COUTO, M.A.P.G.; SANTA ANNA, L.M.M. (2008). Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and the context of biorefinery. In *Series on Biotechnology*, Ed. Amiga Digital UFRJ, Rio de Janeiro, v.2, 45 p.

RABELO, S. C. Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração. 2010. 447 p. Tese (doutorado em Química) - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, Campinas, 2010.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. *Quimica Nova*, v. 26, n. 6, p. 863-871, 2003.

ROSA, S. E. S.; GARCIA, J. L. F. O etanol de segunda geração: limites e oportunidades. *Revista do BNDS*, v. 32, p. 117 – 156, 2009.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Quim. Nova*, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SCHULTZ-JENSEN, N. et al. Pretreatment of the macroalgae *Chaetomorpha linum* for the production of bioethanol – Comparison of five pretreatment Technologies. *Bioresource Technology*, v. 140, p. 36–42, 2013.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresour Technol*, n. 83, p. 1–11, 2002.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Bioresour. Technol.*, v. 83, p. 1–11, 2002.

TONG, Z.; CHENG, N.; PULLAMMANAPPALLIL, P. Pretreatment of Ligno-cellulosic Biomass for Biofuels and Bioproducts, 2013.

WAN, C.; LI, Y. Effectiveness of microbial pretreatment by *Ceriporiopsis subvermispora* on different biomass feedstocks. *Bioresour Technol*, n. 102, p. 7507–7512, 2011.

XIAO, L. P. ; SHI, Z. J.; XU , F.; SUN, R. C. Hydrothermal treatment and enzymatic hydrolysis of *Tamarix ramosissima*: Evaluation of the process as a conversion method in a biorefinery concept. *Bioresource Technology*, v. 135, p. 73–81, 2013.